

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

LIBEREC 2007

CHVALINOVÁ

Bc. RADKA

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ

**BARVENÍ
RŮZNĚ JEMNÝCH VLNĚNÝCH VLÁKEN
Kyselými barvivy**

DYEING OF WOOL FIBERS
OF DIFFERENT FINENESS BY ACID DYE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

BC. RADKA CHVALINOVÁ

Vedoucí diplomové práce:

Doc. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Konzultant:

Prof. Ing. Jiří Kryštůfek, CSc

Počet stran: 116

Počet obrázků: 92

Počet tabulek: 15

Počet příloh: 1

Školní rok: 2006 / 2007

Prohlášení

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracovala jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušila autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. O právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním diplomové práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Beru na vědomí, že si svou diplomovou práci mohu vyzvednout v Univerzitní knihovně TUL po uplynutí pěti let po obhajobě.

V Liberci, dne 8.1. 2007

.....

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala všem, kteří mi svým přispěním napomohli k dokončení mé diplomové práce

Děkuji vedoucímu své diplomové práce Doc. Ing. Jakubovi Wienerovi, Ph.D. za zodpovědné vedení, pomoc při zpracování diplomové práce a poskytnuté rady. Dále děkuji Prof. Ing. Jiřímu Kryštůfkovi, CSc za konzultace a podnětné připomínky, Ing. Janě Grábmüllerové za ochotu a pomoc při práci na rastrovacím elektronovém mikroskopu a Ing. Petru Vlachovi za cenné informace při měření na remisním spektrofotometru.

V neposlední řadě patří mé poděkování mojí rodině a všem mým blízkým, kteří mi byli oporou po celou dobu mého studia i při vypracování této diplomové práce.

BARVENÍ RŮZNĚ JEMNÝCH VLNĚNÝCH VLÁKEN KYSELÝMI BARVIVY

KLÍČOVÁ SLOVA:

Jemnost vlněných vláken, barvení vlny kyselými barvivy, barevnost, aktivační energie, egalizační prostředky slabě kationického charakteru, mikroegalita vybarvení

ANOTACE:

V diplomové práci byl sledován a hodnocen vliv jemnosti vlněných vláken při barvení.

Vlněná vlákna různých jemností byla izotermně obarvena silně kyselým a slabě kyselým barvivem. Byla sledována kinetika sorpce barviv do vláken v čase 5, 15 a 60 minut při teplotě 40°C, 60°C a 80°C. Byly stanoveny rychlostní konstanta K, rovnovážná koncentrace barviva ve vláknech C_{∞} a aktivační energie E_a . U všech vzorků byla sledována barevnost.

Byl sledován vliv egalizačního prostředku slabě kationického charakteru při barvení vlny. Vliv kationického egalizačního prostředku byl hodnocen porovnáním kinetických veličin a K/S hodnot získaných z experimentálních dat barvení vlny slabě kyselým barvivem s daným egalizátorem a bez jeho přítomnosti.

Pomocí obrazové analýzy byla sledována rovnoměrnost vybarvení v elementárních vláknech. Tato nová metoda byla v této práci nazvána - mikroegalita. Tato metoda byla také použita pro vyhodnocení vlivu egalizačního prostředku v barvicí lázni.

DYEING OF WOOL FIBERS OF DIFFERENT FINENESS BY ACID DYE

KEY WORDS:

Fineness of wool fiber, acid dyeing of wool, colourness, activation energy, levelling agents of light kationic character, microlevelness of equipment

ANNOTATION:

In this diploma thesis was observed and evaluated an influence of fiber fineness on there dye ability.

Wool fibers with different fineness were isothermal dyed by strong and weak acid dyes. Kinetics of dye sorption was observed in time 5, 15 and 60 minutes at temperature 40°C, 60°C and 80°C. Rate constant K, equilibrium dye concentration on the fiber C_{∞} and activation energy E_a were estimated. Color was measured for all samples.

The influence of cationic leveling agent on wool fiber dyeing was tested by comparison of kinetics of dyeing and K/S values obtained from acid dye experiment data with and without leveling agent in the dye bath.

Levelness of colorness samples of single fiber was observed by image analyses. This new method of levelness evaluation was called "microequality of equipment" in this work. This method was used for evaluation of the influence of cationic leveling agent in the dye bath, too.

OBSAH

1 ÚVOD	16
2 TEORETICKÁ ČÁST	17
2.1 VLNA.....	17
2.1.1 Složení a nečistoty surové vlny.....	18
2.1.2 Třídění vlny	19
2.1.2.1 Plemena ovcí	19
2.1.2.2 třídění vlny podle jakosti.....	20
2.1.3 Struktura vlněného vlákna	21
2.1.3.1 Kutikula.....	21
2.1.3.2 Kortex	22
2.1.3.3 Medula.....	23
2.1.3.4 Komplex buněčných membrán	24
2.1.4 Keratin - Chemická podstata vlny	25

2.1.4.1	α -aminokyseliny	25
2.1.4.2	Vazby v keratinu.....	26
2.1.4.3	Konformace keratinu	28
2.1.5	Vlastnosti vlněných vláken	30
2.1.5.1	Geometrické vlastnosti.....	30
2.1.5.2	Mechanické vlastnosti	31
2.1.5.3	Ostatní vlastnosti.....	32
2.1.5.4	Reakce vlny na okolní vlivy.....	33
2.2	BARVENÍ VLNY	34
2.2.1	Chemické a koloristické vlastnosti vlny.....	34
2.2.2	Barvitelnost vlněného vlákna	35
2.2.2.1	Difúze barviva kutikulou	35
2.2.2.2	Difúze barviva v kortexu.....	36
2.2.3	Koloristické třídy barviv na vlnu	37
2.2.3.1	Kyselá barviva.....	37
2.2.3.2	Ostatní barviva vhodná pro barvení vlny	40
2.2.4	Aplikace kyselých barviv na vlnu.....	43
2.2.4.1	Barvení vlny za teploty 80 °C.....	43
2.2.4.2	Rovnoměrnost vybarvení	43
2.2.4.3	Egalizační a probarvovací přípravky.....	44
2.3	TEORIE BARVENÍ.....	48
2.3.1	Barvení lázniovým způsobem.....	48
2.3.2	Kinetika barvení	48
2.3.2.1	Transport v barvicí lázni k povrchu vláken.....	48
2.3.2.2	Adsorpce barviva na vlákno.....	49
2.3.2.3	Difúze barviva ve vlákně	49
2.3.3	Rovnováha barvení.....	54
2.3.3.1	Sorpční izotermy	54
2.4	BAREVNOST TEXTILIE	56
2.4.1	Stanovení koncentrace barviva na vlákně.....	56
2.4.1.1	Měření absorpance	56
2.4.1.2	Remise	57
2.4.1.3	Kubelka-Munkova funkce.....	58
2.4.2	Fyzikální a geometrické vlivy na barevnost textilie.....	58
2.4.2.1	Vliv jemnosti vláken.....	59
2.4.2.2	Vliv tvaru průřezu vlákna.....	62
2.4.2.3	Vliv indexu lomu světla na rozhraní vlákno – okolí	63
2.4.2.4	Vliv radiální distribuce barviva v elementárním vláknu	64
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	65

3.1	CÍL.....	65
3.2	BARVENÍ VLNĚNÝCH VLÁKEN	65
	3.2.1 Použitý materiál.....	65
	3.2.1.1 Předúprava vlny	65
	3.2.2 Použitá barviva a jejich charakteristika	66
	3.2.2.1 Egacidová oranž GG.....	67
	3.2.2.2 Midlonová stálá modř E.....	68
	3.2.3 Použité chemikálie	69
	3.2.4 Seznam použitých zařízení	69
	3.2.5 Postup barvení	70
	3.2.6 Určení koncentrace barviva na vlákne.....	71
	3.2.7 Analýza vytahovacích křivek	72
	3.2.8 Měření barevnosti	73
3.3	VLIV EGALIZÁTORU PŘI BARVENÍ VLNY	74
	3.3.1 Barvení vlny bez přítomnosti egalizátoru.....	74
	3.3.2 „mikroegalita vybarvení“	74
	3.3.3 Použitý materiál – příprava preparátů.....	74
	3.3.4 Použité zařízení	74
	3.3.5 Analýza mikroegality pomocí obrazové analýzy	75
	3.3.6 Měření mikroegality	76
	3.3.6.1 Příprava před měřením	76
	3.3.6.2 Zjištění použitého měřítka.....	76
	3.3.6.3 Postup měření.....	77
	3.3.6.4 Určení vztahu Intenzity a koncentrace barviva	79
4	VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ.....	81
4.1	KINETIKA SORPCE BARVIVA.....	81
	4.1.1 Vytahovací křivky.....	81
	4.1.2 Analýza kinetiky sorpce barviva.....	84
	4.1.2.1 Analýza rychlostních konstant K	84
	4.1.2.2 Analýza rovnovážné koncentrace barviva ve vlákne - C_{∞}	87
	4.1.3 Sledování aktivací energie.....	90
4.2	BAREVNOST OBARVENÝCH VLÁKEN	91
	4.2.1 Základní analýza K/S hodnot	91
	4.2.2 Závislost K/S hodnot na koncentraci barviva ve vlákne.....	96
4.3	VLIV SYNTEGALU V 7 PŘI BARVENÍ	99
	4.3.1 Vliv Syntegalu V 7 na kinetiku sorpce barviva.....	99
	4.3.2 Vliv Syntegalu V 7 na barevnost výsledného vybarvení.....	103
	4.3.3 Vyhodnocení mikroegality vybarvení	106

5 ZÁVĚR.....	111
6 SEZNAM LITERATURY	113
7 PŘÍLOHY	116
<i>Použitý materiál A</i>	<i>117</i>
<i>Použitý materiál B</i>	<i>117</i>
<i>Použitý materiál C</i>	<i>117</i>
<i>Použitý materiál D</i>	<i>118</i>
<i>Použitý materiál E</i>	<i>118</i>
<i>Použitý materiál F</i>	<i>118</i>
<i>Použitý materiál G</i>	<i>119</i>
<i>Použitý materiál H</i>	<i>119</i>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

a	[-]	<i>konstanta charakterizující rozptyl uvnitř vlákna</i>
A	[-]	<i>absorbance</i>
A_0	[-]	<i>absorbance zkoušené lázně</i>
A_v	[-]	<i>absorbance původní, nulová</i>
A_z	[-]	<i>absorbance zkoušené lázně</i>
b	[-]	<i>konstanta závisající na charakteru povrchu vlákna</i>
c	[g.l ⁻¹], [mg.l ⁻¹]	<i>koncentrace barviva v roztoku</i>
C_s	[mg.g ⁻¹]	<i>koncentrace barviva v substrátu (ve vlákne)</i>
C_L	[mg.g ⁻¹]	<i>koncentrace barviva v lázni</i>
C_∞	[mg.g ⁻¹]	<i>rovnovážná koncentrace barviva ve vlákne</i>
d	[cm]	<i>tloušťka absorbující barevné vrstvy roztoku</i>
D	[cm.s ⁻¹]	<i>difúzní koeficient</i>
E	[%]	<i>procento vytažení barviva z lázně</i>
k	[-]	<i>konstanta</i>
K	[-]	<i>rychlostní konstanta</i>
L	[%]	<i>procenta barviva zbylého v lázni</i>
l	[m]	<i>délka vlákna</i>
l_F	[cm]	<i>tloušťka folie</i>
m	[kg]	<i>hmotnost vlákna</i>
n	[-]	<i>index lomu</i>
N	[%]	<i>násadní procento barviva</i>
P	[m ² .kg ⁻¹]	<i>měrný povrch vlákna</i>
R	[%], [-]	<i>procento remise, stupeň remise</i>
s	[m ²]	<i>plocha příčného řezu</i>
S	[mg.g ⁻¹]	<i>saturační koncentrace</i>
S_{REL}	[-]	<i>rozptylový koeficient</i>
t	[s], [nim]	<i>čas</i>
T	[°C], [K]	<i>teplota</i>
T_{tex}	[tex], [dtex]	<i>jemnost vláken</i>
v	[ml]	<i>objem odpipetované lázně</i>
V	[ml]	<i>objem odměrné baňky</i>
Z	[-]	<i>zředění</i>
Z_v	[-]	<i>zředění výchozí lázně</i>
Z_z	[-]	<i>zředění zkoušené lázně</i>
ε	[g.l ⁻¹] [mol.l ⁻¹]	<i>speciální absorbanční koeficient</i> <i>molární absorbanční koeficient</i>
λ_{max}	[-]	<i>absorpční maximum</i>
ρ	[kg.m ⁻³]	<i>měrná hmotnost vlákna</i>
ρ_m	[kg.m ⁻²]	<i>plošná hmotnost vlákna</i>
Φ	[-]	<i>intenzita prošlého záření</i>
Φ_0	[-]	<i>intenzita vstupujícího záření</i>

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

<i>aj.</i>	<i>a jiné</i>
<i>apod.</i>	<i>a podobně</i>
<i>atd.</i>	<i>a tak dále</i>
<i>C.I.</i>	<i>colour index</i>
<i>CMC</i>	<i>komplex buněčných membrán</i>
<i>ČSN</i>	<i>Česká Státní Norma</i>
<i>fy</i>	<i>firma</i>
<i>ISO</i>	<i>International Standards Organization</i>
<i>kap.</i>	<i>kapitola</i>
<i>konc.</i>	<i>koncentrace</i>
<i>konst.</i>	<i>konstanta</i>
<i>např.</i>	<i>například</i>
<i>obr.</i>	<i>obrázek</i>
<i>PA</i>	<i>polyamid</i>
<i>PC</i>	<i>personal computer</i>
<i>popř.</i>	<i>popřípadě</i>
<i>REM</i>	<i>rastrovací elektronová mikroskopie</i>
<i>resp.</i>	<i>respektive</i>
<i>str.</i>	<i>stránka</i>
<i>Tab.</i>	<i>tabulka</i>
<i>tj.</i>	<i>to jest</i>
<i>TPP</i>	<i>textilní pomocné prostředky</i>
<i>TUL</i>	<i>Technická Univerzita v Liberci</i>
<i>ozn.</i>	<i>to znamená</i>
<i>tzv.</i>	<i>tak zvaný</i>

ÚVOD

Ovčí vlna zaujímá pevné místo na trhu s textilními vlákny zvláště pro své specifické vlastnosti. Vlastnosti vlny ovlivňuje mnoho faktorů, jejichž působení se více či méně prolíná. Mezi tyto faktory se počítá původ a biofyziologické podmínky života ovce, v neposlední řadě i vnější podmínky jako podnebí či počasí. Všechny tyto vlivy se odrážejí na struktuře a chemickém složení vlákna, což zapříčiňuje značnou variabilitu vlastností vlněných vláken, její obtížnou charakteristiku a jisté komplikace při dalším zpracování.

U vlny jsou sledovány především geometrické vlastnosti jako délka a průměr vlákna, jemnost, lesk, barva a obloučkovitost. Tyto vlastnosti spolu velmi úzce souvisí. Obecně vzato jsou jemná vlákna kratší, ohebnější, matná a více zkadeřená než vlákna hrubší, proto se také více zplstňují, což má příznivý vliv na omak a tepelně izolační vlastnosti vlny. Hrubá vlákna jsou delší, hladká, málo kadeřavá a lesklá. Variabilita vlastností vlny se odrážejí při jejím dalším zpracování.

Barvitelnost vlněného vlákna je dána složitou povrchovou strukturou a vnitřní morfologií vlněného vlákna. Rozhodující vliv na rychlost sorpce barviv má kutikula. Vlivem chemické mnohotvárnosti a relativně snadné prostupnosti polypeptidu je vlněné vlákno barvitelné téměř všemi skupinami barviv. Amfoterní charakter vlněného vlákna umožňuje slučování jak s kyselými, tak zásaditými látkami. Vzhledem k tomu, že u vlny převládají volné aminoskupiny, barví se vlna především anionickými kyselými barvivy.

Barvení vlny kyselými barvivy běžně probíhá ve vroucí lázni za normálního tlaku nebo v tlakových aparátech při 107°C. Vlivem horké lázně však dochází k destrukci vlákna, mírného zhoršení vzhledu a omaku. Tyto nepříznivé změny vlněného vlákna lze značně omezit snížením teploty na 80°C.

Snížení teploty barvení však odporuje požadavkům na průběh barvicích procesů, jejichž rychlost zvyšující teplotou prudce narůstá. Těmito procesy jsou vytahování barviva na vlákno a probarvování vlákna a rychlost znovurozdělování barviva mezi nestejně obarvená místa. Častým problémem při tomto způsobu barvení je dosažení egálního vybarvení. V těchto případech je výhodné použít tenzidy jako egalizační prostředky. Přítomnost těchto chemických látek v barvicí lázni zabezpečuje rovnoměrné uložení barviva na textilním materiálu.

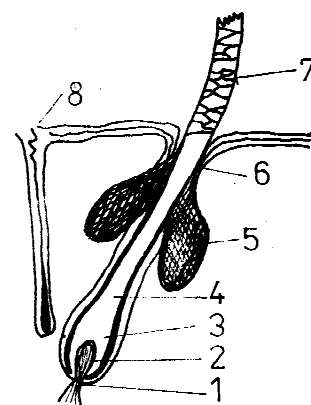
Tato práce je zaměřena na barvení vlněných vláken kyselými barvivy za nízkých teplot a sledování vlivu jemností obarvených vláken na jejich barvitelnost a barevnost. Výrazná pozornost je věnována vlivu egalizačního prostředku při barvení.

TEORETICKÁ ČÁST

VLNA

Vlna (ang. wool, odtud zkratka WO) se patří mezi nejkvalitnější přírodní vlákna živočišného původu, dle úplné klasifikace se řadí mezi živočišná. Ovčí vlna se získává stříží z rouna ovce domácí (lat. *Ovis aries*).

Ovčí vlas vyrůstá z vlasové cibulky (vlasnového váčku - folikulu), uložené v kůži. Na 1 cm² ovčí pokožky jich roste zhruba 10 000, jedna ovce má celkově přibližně 100 miliónů vlasů, z toho každý den přiroste 6 g (20 km) vláken nových. [1]

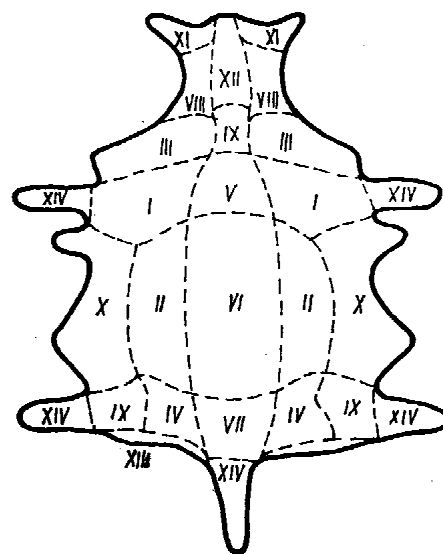


Obr. 2.1: Vlasový váček (folikul) [3]

1 - cévy a inervované nervy, 2 - papila, 3 - kořen vlasu,
4 - krček vlasu, 5 - tukové žlázy, 6 - kanálek, 7 - vlas, 8 - potní žlázy

V rounu se vytvářejí 2 vrstvy vlasů, a to spodní – podsada (kratší, jemná vlákna) a horní – pesíky (hrubší, delší a obloučkovaná vlákna). Vlna má eliptický až kulový průřez.[2] Rouno vytváří souvislou vrstvu spojenou vlněným tukem a potem. Jakost a délka vlny uvnitř rouna je různá lze rozlišit 14 různých kvalit (viz obr 2.2). [3]

Podle druhu, stáří a pohlaví ovce se u rouna se hodnotí hmotnost, čistota, stejnoměrnost, lesk, barva, rozdíly jemnosti barvy v různých částech rouna a rozdíly jemnosti vlny u kořene a špičky vlasu.



Obr. 2.2: Rouno ovčí vlny

rozmístění jakosti vláken uvnitř rouna [3][5]

boky - nejkvalitnější vlas

plece, lopatky a kýty - méně kvalitní vlas

hřbet, zadní končetiny

SLOŽENÍ A NEČISTOTY SUROVÉ VLNY

Surová (potní) vlna obsahuje podle druhu a původu 25 - 70 % nahodilých příměsí a tzv. trvalých doprovodných látek, výměšků potních a tukových žláz, které je nutné před dalším zpracováním odstranit. Obsah nečistot se liší podle druhu ovce a jemnosti její vlny. Hrubé vlny obsahují méně tuku a potu. Množství nečistot kolísá často i v témže rouně. Břišní část obsahuje obvykle méně tuku, ale více potu.[3]

Ovčí tuk (neboli tuk vlněný) obsahuje nasycené mastné kyseliny s rozvětvenými řetězci, většinou esterifikované vyššími jednosytnými alkoholy. V menším zastoupení pak volné kyseliny, lano-kyseliny, nezmýdelnitelné volné alkoholy a steroidní alkoholy. Složení mastných kyselin ve vlněném tuku se liší podle stáří vlny.¹ **Ovčí pot** (neboli pot vlněný) je z velké části tvořen rozpustnými anorganickými solemi. Byla prokázána přítomnost anionů Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} a z kationtů především K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} a v malé míře i Fe^{3+} , dále obsahuje i organické látky, a to močovinu a řadu draselných solí mastných kyselin.[4] **Nahodilé příměsi** tvoří nečistoty rostlinného charakteru (obzvl. semena a řapíky), a v různém zastoupení nečistoty jako prach, písek, dehet, zbytky trusu, hlína a pod. Dále je v rounu je obsaženo 5 – 15 % **vlhkosti**.

Ovčí tuk, ovčí pot a nahodilé nečistoty se odstraňují praním (emulgováním) ve vodních lázních s povrchově aktivními přípravky nebo rozpouštěním ve vhodných rozpouštědlech. Při tom se zpracováním získá lanolín. Ovčí tuk se neodstraňuje všechen, postup praní je upraven tak, aby bylo ponecháno 1 – 2 % tuku, zlepšuje tak spřadatelnost vlny. Mechanické nečistoty se vytřepávají, rostlinné zbytky karbonizací.[5]

Po odstranění nečistot a vlhkosti (tj. po praní, příp. po karbonizaci) získáme tzv. **rendement**, neboli čistý výtěžek vlny. Uvádí se v procentech. Hrubé vlny mají rendement většinou vyšší, protože obsahují méně tuku a potu.[3] Průměrný obsah nečistot a rendement je uveden v tabulce. 2.1.

Tab. 2.1: Procentuální zastoupení množství nečistot v různě jemné surové vlně [3]

Typ vlny	tuk a ovčí pot [%]	písek, hlína prach aj. [%]	rostlinné příměsi [%]	vlhkost [%]	rendement [%]
JEMNÁ VLNA	20 – 50	5 – 40	0,5 – 2	8 – 12	20 – 50
KŘÍŽENECKÁ VLNA	15 – 30	5 – 20	1 – 5	8 – 12	40 – 60
HRUBÁ VLNA	5 - 15	5 - 10	1 – 5	8 – 12	60 – 80

¹ Podle chemického složení se jedná o vlněný vosk, častěji se však používá nesprávného, ale zažitého názvu - vlněný tuk. Tuhy i vosky patří mezi deriváty vyšších mastných kyselin. Pro správnost lze používat obecný pojem lipid.

TŘÍDĚNÍ VLNY

Vlnu lze rozlišovat z různých hledisek, a to

- podle původu (vlna australská, jihoafrická, anglická, východní,...)
- podle rasy ovčí (merino, crossbred, cheviot, ...)
- podle stáří a pohlaví ovce (ovčí, jehněčí, beránčí,...)
- podle jemnosti (stupnice bradfordská, německá, australská,...)
- podle způsobu získání (střížní, koželužská, mrtvá, trhaná,...)
- podle stavu vlny (potní, plavená, praná,...)
- podle konečného určení (pro přízi česanou, mykanou,...)
- podle délky vlasu (osnovní, osnovní a útková, útková)[3]

PLEMENA OVCÍ

Ovčí plemena se liší jemností, délkou, leskem a poměrem podsady a pesíků. Základními plemeny ovčí domácích jsou ovce merinové, kříženecké (crossbred), anglické a nížinné. Pěstěním a křížením se docílují nejvhodnějších kombinací vlastností základních plemen. Rozličné informace o třídění a původu plemen ovčí je možné nalézt v mnoha literárních pramenech.[1][2][3][7][8][9]

Merinové ovce poskytují vlnu, která je vysoce ceněná pro svou jemnost, délku, barvu a kadeřavost. Rouno merinové ovce tvoří pouze podsada. V současnosti se Merino nejvíce pěstuje v Austrálii, Novém Zélandě a Americe. S rozšířením plemene téměř do celého světa vniklo značné množství nových plemen. [2][3][7]

Kříženecké ovce (tzv. Crossbred) vznikly křížením ovce merinové s beranem anglické ovce.[8] Rouna těchto ovčí poskytují dlouhá vlákna, obstojné kvality. Chovají se v Jižní Americe, později na Novém Zélandu a Austrálii. Plemena se nadále křížila.[3]

Anglické ovce poskytují mírně zvlněnou vlnu speciální jakosti a charakteristického lesku, s obsahem velkého množství pesíků. Byly vypěstovány křížením ovčí nížinných a merinových. Důležitou roli sehrály také klimatické podmínky.[2] Rozeznáváme plemena leicesterského typu (Leicester, Cotswold, Lincoln), horské ovce (Blackface, Cheviot) a ovce downske (Southdown) atd.

Nížinné ovce poskytují vlnu smíšenou, vlastnosti velmi různorodou, obsahující podsadu i pesík. Dělí na plemena ovčí krátkoocasých, tlustoocasých a dlouhoocasých. Pěstují se obzvláště ve východní Evropě a Asii (Rusko, Čína, Mongolsko).[3][9]

Genetický původ není pro vývoj charakteru vlněného vlasu rozhodující. Mnohem více ovlivňuje vlastnosti vlny klima a ostatní biofyzikální vlivy, v kterém ovce žije. Jestliže bude ovce vystavena klimatu, výrazně odlišného od domovského, může se charakter vlny značně změnit. [7]

Základní charakteristiky ovčích plemen jsou přehledně shrnuty v Tab. 2.2.

Tab. 2.2: *Plemena ovčí a charakteristiky jejich vln* [9]

plemeno	hlavní znaky vláken	průměr vláken [μm]	délky staplu [cm]
MERINO	jemná, pouze podsada	17 - 25	6 - 10
CORRIEDALE	středních hodnot	28 - 33	7,5 - 12,5
ROMEY	dlouhá, lesklá	33 - 37	12,5 - 17,5
COTSWOLD	hrubá, dlouhá, lesklá	35 - 39	12,5 - 17,5
PERENDALE	dlouhá, silná	31 - 35	10 - 15
POLWARTH	středně jemná	23 - 26	7,5 - 10
LINCOLN	dlouhá, lesklá	39 - 41	17,5 - 20
LEICESTER	dlouhá, lesklá	37 - 40	15 - 20
SUFFOLK	krátká, silná	30 - 34	7,5 - 10
HAMPSHIRE	krátká, silná	26 - 30	5,0 - 7,5
CHEVIOT	silná, slabého lesku	28 - 33	7,5 - 10
BLACKFACE	hrubá, krátká, silně obloučkovaná	40 - 44	18 - 28

TŘÍDĚNÍ VLNY PODLE JAKOSTI

V současné době se jakost vlny určuje podle střední hodnoty průměrů vláken, potažmo podle jemnosti (délkové hmotnosti). Jemná vlákna vykazují v mnoha ohledech lepší vlastnosti než vlákna hrubá, jsou proto hodnocena jako kvalitnější, tedy i více ceněna. Nejpoužívanější je tzv. Bradfordský (anglický) systém². Posuzuje kvalitu jednotlivých partií rouna, předběžně určí jejich průměry a vlna se zařadí do příslušného stupně jemnosti. Ve střední Evropě je používána německá stupnice, která klasifikuje jemnost vlny velkými písmeny abecedy. Stupnice začíná AAAAA (5A), končí F.[1][5]

Podle jemností a plemene ovce se vlna řadí do různých kategorií (viz Tab. 2.3).

Tab. 2.3: *Porovnání různých možností klasifikace podle jemností vln* [7]

Kvalita vlny	jemnost [μm]	délka [cm]	stupnice		
			anglická	australská	německá
MERINO SUPRAJEMNÉ	< 17	5 – 8	80's	80's	AAAA
MERINO EXTRAJEMNÉ	17 – 18	3 – 5	70/80's	70's	AAA
MERINO	21 – 22	2 – 3	64's	64's	A
KAPSKÁ VLNA	23 – 24	6 – 8	60/64's	-	A/AB
LA PLATSKÁ VLNA	25 – 26	8 – 10	60's	60's	AB/B
CROSSBRED JEMNÁ	27 – 28	10 – 12	58's	58's	C 1
	39 – 30	10 - 12	56's	56's	C
CROSSBRED STŘEDNÍ	31 – 33	12 – 15	48/50's	50's	2/D
	34 – 36	15 – 18	44/46's	46's	D 1
CROSSBRED HRUBÁ	37 – 39	16 – 18	44's	-	D 2
	40 - 41	18 – 20	40's	-	E
KOBERCOVÁ VLNA	42 - 42	20 - 22	36's	36's	EE

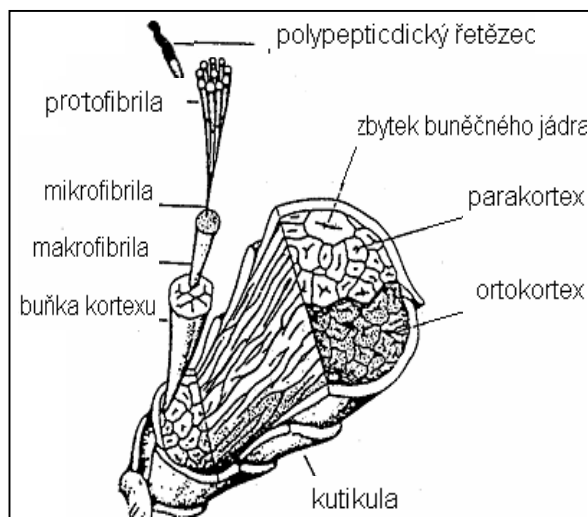
² Číslo bradfordské stupnice vyjadřuje vypradatelnost vlny. Značí počet přaden po 560 yardech, které připadnou na 1 libru příze z hodnocené vlny. [2][7]

STRUKTURA VLNĚNÉHO VLÁKNA

Vnitřní uspořádání vlněného vlákna je dána biofyzikálními podmínkami růstu. Vlněné vlákno se vyznačuje velmi komplexní, avšak složitou morfologickou strukturou – viz obr. 2.3. Každou oblast tvoří jiný druh buněk.

Ve stručnosti lze buněčnou strukturu rozdělit na tři hlavní části:

- **kutikula**
(obal vlákna)
- **kortex**
(bilaterální jádro vlákna)
- **medula**
(vnitřní centrální dutina)



Obr.2.3: Struktura vlněného vlákna [11]

pouze u hrubých vln)

Kortex obklopuje - komplex buněčných membrán - tzv. CMC.[9]

KUTIKULA

Kutikula netvoří souvislou membránu, je tvořena šindelově se překrývajícími kutikulárními buňkami (šupinkami), které se zesilují a rozevírají od kořene ke špičce.[13] Jedna třetina délky šupinky vyčnívá na povrchu (na 1 mm² připadá 900 – 3500 šupinek).[2]

Šupinky mají různý tvar, velikost a uspořádání, čehož se využívá při identifikaci většiny druhů proteinových vláken pomocí mikroskopie.[3] Šupinky ovlivňují povrchové vlastnosti vlny (viz kap.0), mohou být odstraněny mechanicky nebo působením chemikálií a enzymů.[13]

Typy šupinek se liší podle typu kortexu. Nad parakortexem se vyskytují šupinky s hladkým povrchem mají hlubší přesah. Nad ortokortexem se nalézají šupinky rýhované ve směru osy vlákna.[3] Přilehlé šupinky činí vlas lesklejší, odstávající šupinky podporují plstivost, matnější vzhled vlákna a vyšší schopnost přijímat barvivo.



Obr. 2.4: Ukázka různých jemných vláken [11]

U jemných druhů vlny jsou šupinky uspořádány prstencovitě, tj. nálevkovitě do sebe zapadají, obepínají celé vlákno a jejich okraje bývají hladké. Hrubší druhy

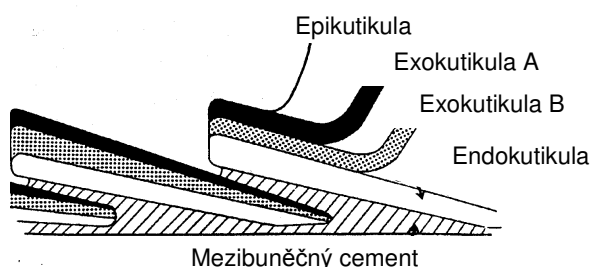
vlny mají krytinovitě uspořádané šupinky se zubatými okraji.[17] – viz obr. 2.4.

Šupinky jsou spojené mezibuněčným cementem. Kutikulární buňky (šupinky) lze popsat jako mírně zakřivené vrstvy rektangulárního tvaru, široké 20 μm , dlouhé 30 μm , s tloušťkou 0,5 – 0,8 μm . [10] Skládají se z několika vrstev. (viz obr. 2.5 a 2.6).

Epikutikula je povrchová vrstva silná 5 - 10 nm (zaujímá 0,1 % z hmoty vlákna) Obsahuje lipoproteiny, jejichž tuková část je vázána sulfoesterovou vazbou s částí bílkovinnou. Lipoproteiny jsou propojeny se svrchní vrstvou exokutikuly.^[20] [V neporušeném stavu je silně hydrofobní – chrání ovci před deštěm. Omezuje sorpci barviv, u nichž převažuje iontový charakter, hovoříme o tzv. špičkovit vlny. Není odolná vůči mechanickému poškození.[2] **Exokutikula** je hlavní částí kutikuly, široká 0,15 μm . Dělí se na vrstvu krystalickou (vrstva A) a amorfni (vrstva B).[11] **Endokutikula** obsahuje zárodečné kortikální buňky, je chemicky a mechanicky odolná. Tvoří 8 % kutikuly.[2][3]

KORTEX

Kortex (kůra nebo jádro vlákna) zaujímá 70 – 90 % hmoty



Obr. 2.5: Schéma kutikuly [9]



Obr. 2.6: Detailní záběr kutikuly [14]

vlákna. Jádro vlákna je složeno z podlouhlých, zploštělých, vřetenovitých buněk (průměr: 4 μm , délka 100 μm).

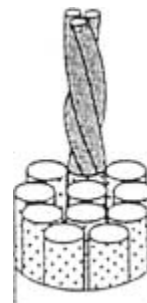
Kortikální buňky jsou tvořeny **makrofibrilami**, ty se dále člení na **mikrofibrily**. Výplň mezi mikrofibrilami tvoří mezibuněčný matrix. Mikrofibrily jsou spojeny vnitřní buněčnou blanou. Uvnitř mikrofibril jsou patrné levotočivé svazky protofibril – viz obr. 2.7.

Každá **protofibrila** je elementární nadmolekulární útvar tvořený jednotlivými polypeptidickými řetězci, (molekulami keratinu), které jsou za běžných podmínek uspořádány ve tvaru α -helixu neboli α -šroubovice. [1],[9],[16]

α - helix



protofibrila



mikrofibrila

Obr.2.7: Schéma mikrostruktury kortexu vlněného vlákna [16]

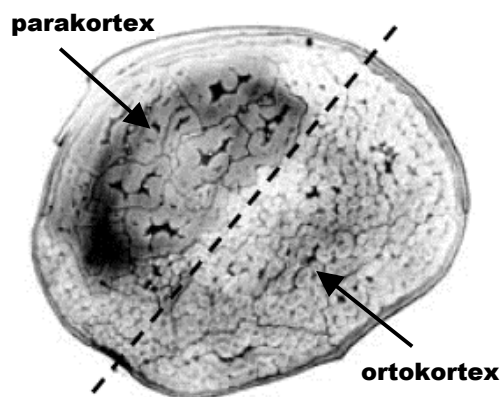
Bilaterální struktura

Vlnné jádro se skládá ze dvou typů kortexu - ortokortexu a parakortex. Bilaterální struktura je charakteristická pro většinu vlnných vláken. Poprvé byla definována u jemné vlny Horionem a Kondonem v roce 1953. Typy kortexů se liší vlastnostmi fyzikálními, chemickými i koloristickými.[13], [16]

Na mikroskopických snímcích se ortokortex jeví světlejší a parakortex tmavší, což je patrné z obr. 2.8.

Ortokortex
je strukturně volnější. Fibrily ortokortexu jsou malé, jednotné a dobře vzájemně ohraničené. Tento typ kortexu je deformabilnější a citlivější vůči různým vlivům, lépe se barví a hydrolyzuje. Z hlediska ionogenity je acidofilní.

Struktura **parakortexu** je stabilnější hutnější. Fibrily jsou větší, mají nerovnoměrný tvar a nevýrazné ohraničení. Parakortex je povahy bazofilní, obsahuje méně amorfní matrix. [28] (více v kap.0)



Obr. 2.8: Ortokortex a parakortex

Jemná struktura a krystalinita vlny

Protofibrily jsou navzájem propojeny vazbami (můstky), vytváří tak pevnou krystalickou fázi.

Mezibuněčné prostory vyplňuje matrix (mezibuněčný tmel či cement). Matrix spolu s mezibuněčnou hmotou je méně uspořádný, zastupuje zde amorfní podíl, který má značnou možnost pohybu. Dochází zde k řadě vrtaných fyzikálních procesů, zvláště sorpčních dějů. Molekuly vody nebo barviva pronikají mezi makromolekuly a navazují se na jejich strukturu.

Model vlny popisuje obr. 2.9, tj krystalické tyčinky v amorfní matici. Údaje v literatuře o krystalinitě vlny se liší. Militký uvádí 20 % [2], Routte 30 % [1].

Orientace krystalické i amorfní části způsobují anizotropii struktury vlákna. Anizotropie ovlivňuje řadu charakteristických vlastností jako pevnost, tažnost, ohebnost, stálost v tvaru aj. [2][3]

mikrofibrily matrix

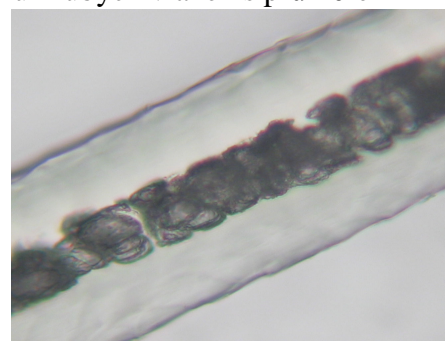


Obr. 2.9: Model vlny [23]

MEDULA

Medula (tzv. lumen, dřev) je centrální dutina vyplněná tkání ze silně pigmentovaných hranatých buněk. Jak se patrné z obr. 2.10 není struktura meduly vláknitá, buňky jsou prostoupeny vzduchem.

Vyskytuje pouze u hrubých vláken s průměrem větším než 35 μm , většinou dosahuje 10% z hmoty vlákna.[11] U mrtvých vláken se vyskytuje až 90 % dřeně. U jemných druhů vlny dřev chybí.[2] S růstem dřev klesá pružnost vlákna a zvyšuje se křehkost vlákna. Působením enzymů dochází k jejímu rozkladu. [13]



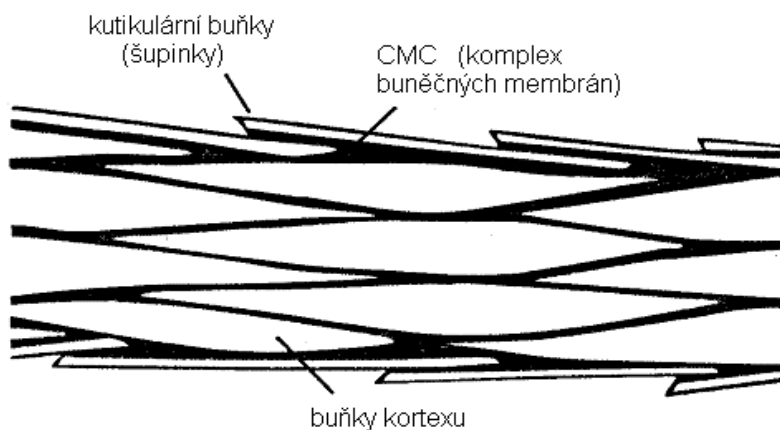
KOMPLEX BUNĚČNÝCH MEMBRÁN

Obr. 2.10: Ukázka meduly (vlákno o průměru 37 μm)

Tento komplex (ang. cell-membrane complex, zkratka CMC) je jedinou souvislou fází, která bez přerušení prostupuje celou kortexovou vrstvou a odděluje jednotlivé buňky kortexu od sebe, zároveň odděluje buňky kutikuly od buněk kortexu. Jedná se o komplex chemicky odolných membrán znázorněný na obr. 2.11.

Předpokládá se, že CMC-komplex sestává ze tří hlavních komponent:

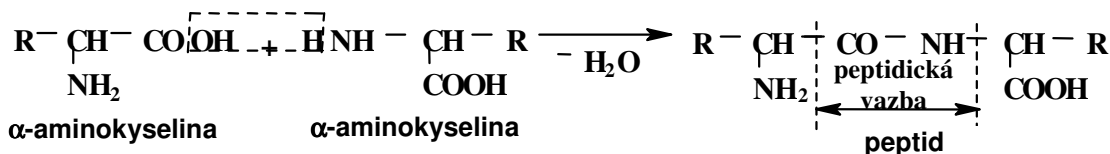
- mezibuněčný cement –jen velmi slabě zesíťovaný, snadno botnavý
- nezkeratinizovaný protein umožňující rychlou difúzi barviv do nitra vlákna
- lipidové komponenty [11]



Obr. 2.11: Znázornění CMC ve struktuře vlněného vlákna [9].

KERATIN - CHEMICKÁ PODSTATA VLNY

Vlněná vlákna získaná z ovčí srsti jsou na bázi bílkovin (proteinů). Bílkoviny obecně jsou makromolekulární látky na bázi α -amino-kyselin, v nichž jsou jednotky aminokyselin navzájem spojeny peptidickými (amidickými) vazbami, čímž vytvářejí polypeptidické řetězce. K tomuto propojování dochází polykondenzací, polyreakcí mezi karboxylovými



Obr. 2.12: Schéma polykondenzace [18]

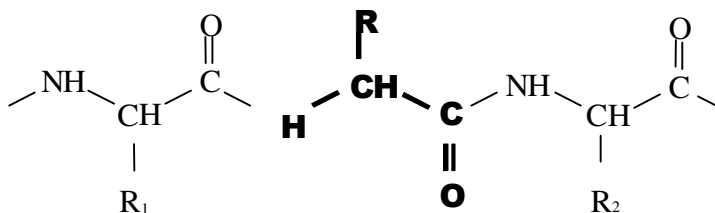
skupinami a aminovými skupinami za současného odjímání molekul vody (viz obr 2.12 a 2.13).[21]

Vlněné vlákno tvoří - z 80 % keratin

z 19 % bílkoviny nekeratinové

z 1 % vnitřní lipidy [1]

Molekulová hmotnost keratinu ve vlně se pohybuje od 9000 do 60 000.[1] Téměř polovinu celkové hmotnosti keratinu zaujímá hlavní řetězec, druhou polovinu tvoří postranní řetězce.[18] Keratin je odolný vůči chemickým a biochemickým vlivům.



Obr. 2.13: Polypeptidický řetězec – uspořádání β -keratin [11]

AMINOKYSELINY

Množství jednotlivých α -aminokyselin v keratinu vlněných vláken se značně liší podle plemen ovcí, jejich potravy a životního prostředí. Zastoupení aminokyselin se různí také v jednotlivých částech vlněného vlákna. V makromolekule keratinu se uplatňuje 18 z 20 v přírodních látkách běžně se vyskytujících α -aminokyselin.

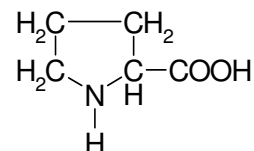
α -aminokyseliny významně ovlivňují veškeré chemické a fyzikální vlastnosti molekul keratinu.³ Jejich charakter určuje postranní řetězec (substituent –R), podle kterého lze α -aminokyseliny klasifikovat - viz tab.2.4.[3], [6], [9]

Tab. 2.4: Procentuální obsah aminokyselin v 10^5 g keratinu dle různých literárních pramenů

Aminokyselina	[%] ¹	[%] ²	[%] ³	povaha postranního řetězce ³
Glycin	8,5	5,2	8,2	α -aminokyseliny s hydrofobním uhlovodíkovým zbytkem
Alanin	5,5	3,7	5,4	
Fenylalanin	2,8	3,4	2,8	
Valin	5,7	5,0	5,7	
Leucin	7,9	7,6	7,7	
Isoleucin	3,3	3,1	3,1	
Serin	10,8	9,0	10,5	α -aminokyseliny s polární skupinou (–OH)
Threonin	6,3	6,6	6,3	
Tyrosin	3,5	6,4	3,7	
kyselina asparagová	6,0	6,7	6,6	α -aminokyseliny s kyselou skupinou (–COOH)
kyselina glutamová	11,5	15,0	11,9	
Histidin	0,9	0,9	0,8	α -aminokyseliny s basicou skupinou (–NH ₂)
Arginin	6,6	10,5	6,9	
Lysin	2,7	2,8	2,8	
Methyonin	0,4	0,6	0,4	α -aminokyseliny obsahující síru
Cystin	10,1	11,3	10,0	
Tryptofan	0,54	2,1	6,4	α -aminokyseliny obsahující heterocyklus
Prolin	6,9	7,3	7,2	

Pozn.: ^{1,2} údaje podle Staňka [3], ³ podle Lewise [9]

Důležitou funkci ve struktuře vlny má je prolin. Ohýbá řetězec o 90°. Neodpovídá obecnému vzorci α -aminokyselin. Jeho substituent je tvořen heterocyklem, po chemické stránce se jedná o imid – viz obr.2.14.[2]



Obr. 2.14: Prolin [13]

VAZBY V KERATINU

Vazby mezi atomy v hlavním řetězci a zvláště pak mezi řetězci, ovlivňují celou řadu vlastností vlny. **Primární vazby** se uplatňují v jednotlivých polypeptidických řetězcích uspořádaných v protofibrilách. Vnitřní (intramolekulární) vazby jsou chemické podstaty, založené na sdílení elektronového páru.⁴

Postranní substituenty orientovány směrem ven představují četná reaktivní místa.[5] Působí zde vazby iontové. Dále jsou hlavní řetězce propojeny cystinovými můstky, solnými můstky a vodíkovými můstky.

³ α -aminokyseliny tyrosin je obsažena v polypeptidickém řetězci každé bílkoviny. Přítomnost tirosinu lze dokázat Xantoproteinovou reakcí (reakce s kyselinou dusičnou za vzniku trinitrofenolu a kyseliny pikrové). V analytické chemii je reakce používána pro důkaz bílkovin.

⁴ Kovalentní vazby lze definovat jako silová působení mezi částicemi je v intervalu 0,07 – 0,16 nm. Vazby jsou pevné, jejich porušení vyžaduje energií 100 – 800 kJ.mol⁻¹. [2][3]

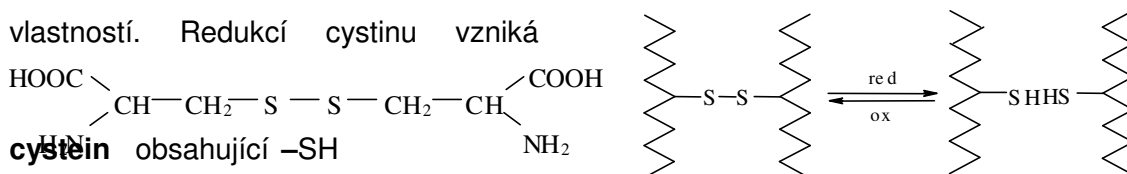
Příčné *sekundární vazby*⁵ jsou fyzikální povahy, mají reverzibilní schopnost. Největší podíl tvoří nejslabší z nich - van der Waalsovy síly. Rozhodují o fyzikálních vlastnostech vlněného vlákna.[2][3][9]

Disulfidické vazby (cystinové můstky, sirné můstky)

Disulfidické vazby jsou vazby chemické, kovalentní. Již z názvu vyplývá, že je řeč o vazbách mezi dvěma atomy síry (odtud tradiční název sirné můstky). Tyto jsou součástí molekuly α -aminokyseliny **cystin** - viz obr.2.15.

Cystin hraje ve stavbě keratinu významnou roli. Vytváří poměrně trvalou soustavu příčných vazeb. Vazba se uplatňuje ve vnitřním řetězci keratinu (intermolekulární vazby), více pak mezi řetězci sousedními (intramolekulární vazby) - viz obr. 2.17.[2] Disulfidické vazby tedy zapříčiňují zesílení řetězců a s tím související odolnost, pevnost a tvarovou stálost vlny. Zpevňuje vlákno, ztěžuje jeho rozpouštění.

Disulfidické vazby jsou nejreaktivnějšími místy ve struktuře keratinu.[9] Snadno podléhají hydrolýze a alkalickému rozkladu, což představuje nevratné poškození vlákna a změny fyzikálních a koloristických vlastností. Redukcí cystinu vzniká



Obr. 2.15: Chemický vzorec cystinu [6] Obr. 2.16: Reakce disulfidického můstku [2] skupinu, která je také reaktivní (viz obr.2.16). Účinkem horké vody nebo nasycené páry dochází k hydrolytickému štěpení (voda působí na vlnu jako alkálie).[2]

Solné můstky

Iontové vazby (elektrostatické vazby) vznikají mezivlnnými kationty NH_3^+ a aniony COO^- v řetězcích keratinu. Uplatňují se pouze v isoelektrické oblasti vlny, protože se snadno štěpí vlivem kyselin a zásad.[17] Ve vnitřním řetězci se vyskytují zvláště v parakortexu.

α -aminokyseliny s *basickými skupinami* (diaminokarboxylové kyseliny) váží iontově nejen karboxylové skupiny sousedních řetězců (ale i cizích látek, aniontových barviv a anionických TPP). α -aminokyseliny s *kyselými skupinami* (monoamino-dikarboxylové kyseliny) umožňují vznik iontové vazby se zásaditými aminoskupinami vedlejších makromolekul keratinu (dále zásaditými skupinami barviv a kationickými TPP).

Vodíkové můstky

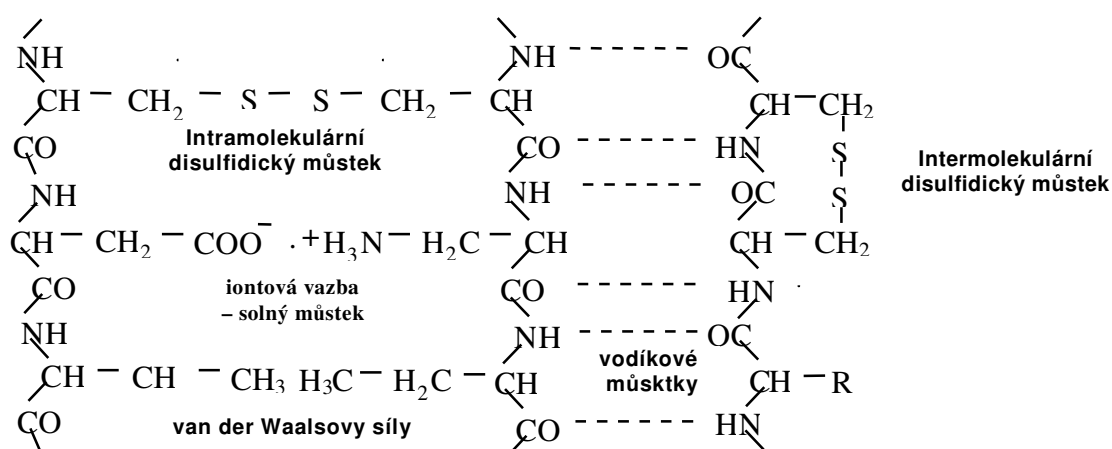
Podmínkou vzniku této vazby je interakce vodíku vázaného na silně elektronegativní prvek (např. kyslík) s prvkem s volným

⁵ Energie, potřebná k porušení sekundárních vazeb, je mnohem menší. 2 – 40 kJ.mol⁻¹. Působí však v delším rozsahu, v intervalu 0,3- 1 nm. [2][3]

elektronovým párem. Vodíkové vazby umožňují α -aminokyseliny s **polární skupinou** (alkoholické a fenolické skupiny) – viz obr.2.18. Vykazují afinitu k polárním látkám, umožňují přijmout značné množství vody, aniž by měla vlna vlhký omak. Vodíkové vazby lze snadno porušit působením tepla, vody, i vzdušné vlhkosti.[3][5][13]

Van der Waalsovy síly

Kohezi, jejíž podstatou je přitažlivost opačně nabitých částic vyvolávají α -aminokyseliny s **hydrofobním substituentem** (-H, alkyl, aryl). Interakce tohoto typu podněcují jakékoliv dipóly.[11] Vytvářejí také hydrofobní interakce s obdobnými skupinami barviv. Množství těchto aminokyselin (resp. těchto interakcí) ovlivňuje pevnost řetězců. Zapříčiňují afinitu k nepolárním látkám, způsobují tak nízkou smáčivost vlny ve studené vodě. [3]



Obr. 2.17: Schéma vazeb vyskytujících se mezi polypeptidickými řetězci keratinu [18]

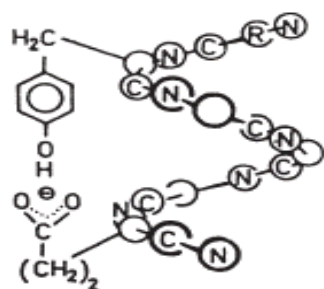
KONFORMACE KERATINU

Polypeptidické řetězce se vyskytují ve vlně v několika konformacích. Tato uspořádání mají značný vliv na mechanické vlastnosti vlny.

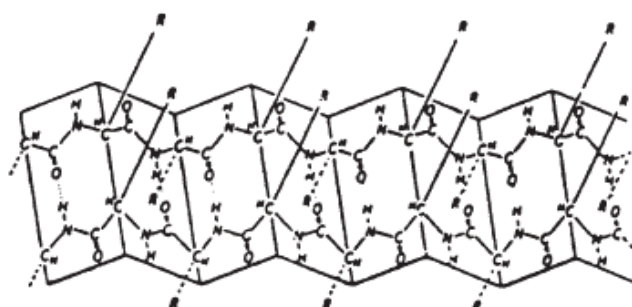
α -keratin (viz obr. 2.18) vytváří prostorovou spirálu s periodou identity 0,52 nm. Vznikají četné intramolekulární vodíkové můstky, které koncepci α -helixu stabilizují.[22]

Narušením vodíkových můstků působením tepla, vody nebo vzdušné vlhkosti dochází k protažení vlákna a přesmyku na **β -keratin** (viz obr. 2.19). Jeho perioda identity činí 0,98 nm.

Militký [2] uvádí další možnou konformaci χ -**keratin**, který má meandrové uspořádání. Je superkontrahovaný.[40]



Obr. 2.18: Šroubovice α -keratinu s intra-molekulárním vodíkovým můstkem [1]



Obr. 2.19: Model skládaného listu β -keratinu

VLATNOSTI VLNĚNÝCH VLÁKEN

Vlastnosti vlny ovlivňuje mnoho faktorů, jejichž působení se více či méně prolíná. Tyto vlivy způsobují značnou variabilitu chování vlny, její obtížnou charakteristiku a jisté komplikace při dalším zpracování. Všechny vlastnosti vlny ovlivňuje původ ovce, biofyzilogické podmínky života ovce (způsob chovu, potrava, nemocnost ovce) a vnější podmínky (podnebí, počasí, mechanické vlivy aj.). Tyto vlivy se odrážejí na struktuře a chemickém složení vlákna (tj. obsah a výskyt druhů aminokyselin). [2][3][9][13][5]

Základní identifikace

Mikroskopicky:
elipsovitý tvar vlákna

pohled příčný: kruhovitý až

pohled podélný: šupinovitá struktura lišící podle jemnosti vlny

Spalovací zkoušky: snadno zápalná, hoří pomalu, škvaří se, vzniká tmavý škvár, zápach po rohovině (spáleném peří či vlasech) [5]

Chemické zkoušky: xantoproteinová reakce (v HNO_3 žloutne až hnědne) [2]

GEOMETRICKÉ VLASTNOSTI

Jemnost vláken vlny

Jemnost je stěžejním ukazatelem kvality a četných vlastností vlněného vlákna. Za měřítko jemnosti lze brát střední průměr vláken - čím menší průměr, tím jemnější vlna. Tloušťka vláken se pohybuje v rozmezí 6 - 120 μm . Jemná vlákna jsou kratší, ohebnější, matnější a více zkadeřená než vlákna hrubší. Hrubá vlákna jsou delší, hladká, málo kadeřavá a lesklá.

Jemnost vlněných vláken ovlivňuje mnohé vlastnosti při dalším zpracování. Jemná vlna se více zplstňuje, což má následně příznivý vliv na omak a tepelně izolační vlastnosti textilie, zároveň však ztěžuje proces předení a zhoršuje pevnost příze. Příze upředaná z jemnějších vláken je rovnoměrnější, vyšší jakosti. [2][3][13]

Měření jemnosti vláken je uvedeno v kap.0.

Tab.2.5: Vliv jemnosti na vlastnosti textilních plošných útvarů [7]

	vlastnost	jemná vlákna	hrubá vlákna
<i>Délka</i>	omak	měkký	hrubší, jadrnější
	objemnost chomáče	vyšší	nižší
	tuhost v ohybu	nižší	vyšší
	chemická stálost	nižší	vyšší
	krycí schopnost	vyšší	nižší
	elastické zotavení	nižší	vyšší
	barevný dojem (optický)	světlejší	tmavší
	charakteristika lesku	matnější	lesklejší
	nemačkavost	nižší	vyšší
	pevnost	nižší	vyšší

vláken vlny

Délka vlny různí také podle části těla, kde rostla. Rozeznáváme přirozenou délku vlny (zkadeřenou) a délku skutečnou (délka napjatých vláken). Délka vláken podle druhu vlny a mezidobí stříhu činí 50 – 450 mm [3], 3 – 30 cm. [5]

Délka vlasu má značný význam při zpracování. Z dlouhých vláken lze vypříst jemnou a pevnou přízi. Pro výrobu stejnoměrné příze je třeba použít vlnu s určitým stupněm stejnoměrnosti, jemnosti a délky.

Vlna se řadí mezi vlákna staplová. Délku vláken popisuje staplová křivka nebo frekvenční funkce (hustota pravděpodobnosti) a normované charakteristiky.[13]

Tvar průřezu vlněného vlákna

Průřez vlněného vlákna má kruhovitý až elipsovitý tvar. Čím jemnější je vlna, tím více má průřez kruhovitý charakter. Tvarový faktor vlny se udává 0,2 (viz kap. 0). Výrazná nepravidelnost rozměrů může identifikovat nemocnou ovci.[3]

Vyrovnanost a stejnoměrnost

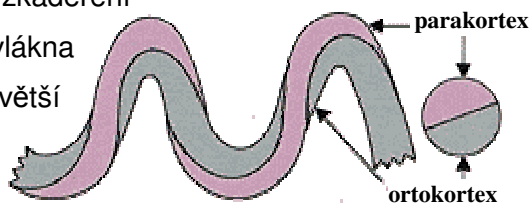
Vlna z prvního stříhu je nevyrovnaná, a to na koncích vláken, tzv. špičkách, které jsou značně poznamenány klimatickými vlivy.

Zkadeření (obloučkovitost) vlny

Zkadeření zapříčiňuje bilaterální struktura vlny; orto- a parakortex obtáčí vlas ve šroubovici (viz obr. 2.20) Deformabilnější ortokortex je vždy vně.[3] Zkadeření není po celé délce vlákna konstantní. Charakterizuje jej výška, délka a tvar obloučků.

Míra zkadeření závisí na rase, podmínkách růstu vlákna, stavbě a jemnosti vlny. Zvláště dříve se jemnost surové vlny určovala podle zkadeření vláken. Hodnotilo se číslo zkadeření (tj. počet obloučků na 1 cm délky vlákna v nenataženém stavu) a stupeň zkadeření (poměr délky nataženého vlákna k délce vlákna rovně položeného). Jemná vlna má větší množství obloučků než vlna hrubá. [8]

- vlna jemná : 120 obloučků/cm
- středně jemná: 80 obloučků/cm
- hrubá: 2 – 5 obloučků/cm [2]



Obr. 2.20: Vztah mezi orto- a parakortexem [17]

MECHANICKÉ VLASNOSTI

Pevnost a tažnost vlny

Poškozením šupinek pevnost vlny klesá. Vlhkem získává na tažnosti.

Pevnost: za sucha: 8,9 – 17,8 cN.tex⁻¹ za mokra 78 – 90 % z hmotnosti za sucha

Tažnost: za sucha 25 – 35 %, za mokra 25 – 55 % [2] až 70 % [5]

Pružnost vlny

Pružností se rozumí schopnost vlákna zaujmout po napětí a následném uvolnění původní délku a tvar. Pružnost vlny závisí na jejím zpracování, na teplotě a vlhkosti prostředí. Pružnost je podmínkou nemačkavosti a odolnosti proti odírání. Pružnost vlny zdravých ovcí je značná. Za vlhka lze vlnu natáhnout až o 70 %. O uvolnění napětí se vlna vrací opět do původní polohy.[13]

Třecí vlastnosti vlny

Přítomnost šupinek na povrchu vyvolává anizotropii v koeficientu tření vlněného vlákna. Třecí vlastnosti vlny jsou směrově závislé. Tření je nejvýraznější při pohybu vlny mezi přitlačnými plochami ve směru špičky vlasu. Vlna bez šupinek tyto vlastnosti nevykazuje. Třecí efekt působí na živé ovci jako zábrana pronikání mechanických nečistot do rouna. Tato vlastnost je nezbytná pro plstění vlny. [13]

Plstivost vlny

Míra plstivosti se odvíjí od struktury a počtu šupinek. Více plstivé jsou vlny jemné, ale pouze je-li vlas orientován opačně než jiný vlas. Působením vlhka, tepla a pohybu je keratin tvárnější, šupinky se snáze zaklesávají.[5] Pokud je vlna orientována stejným směrem, k plstění nedochází. Vlna zbavená šupinek (mechanicky nebo chemicky) neplstí, má nižší koeficient tření. [2]

OSTATNÍ VLASTNOSTI

Absorpce vlhkosti (navlhavost) a bobtnání vlny

Vlna dokáže absorbovat až 40 váhových % vlhkosti, aniž by to bylo pocitově zjiřitelné díky polárním skupinám. Navlhavost ve standardních podmínkách je 17–18,3% z hmotnosti textilie (relativní vlhkost vzduchu 65 ± 2 %, teplota 20 ± 2 °C). [17] Vlna ve studené vodě bobtná, zvětší objem až o 30 %. K bobtnání dochází porušením elektrostatických sil a vodíkových můstků mezi sousedními amino- a ketoskupinami v polypeptidickém řetězci.[39] Vlivem fibrilární struktury vlny se při bobtnání projevuje anizotropie (vlákno se protáhne o 1,2 % a rozšíří o 18 %).

Lesk, barva a omak vlny

Hrubé vlny s přilehlými šupinkami jsou vždy lesklejší než vlny jemné, mající šupinky odchlíplé a povrch matnější. Jemné vlny jsou obvykle bílé, hrubé vlny nažloutlé barvy. Vyskytují se odstíny šedé, hnědé a černé. Omak vláken závisí na jemnosti vlny. Měkkostí a něžností vyniká jehněčí vlas. Vlna suchá a méně mastná je tvrdá, ostrá a drsná. [13][5]

REAKCE VLNY NA OKOLNÍ VLIVY

Vliv světla - dochází k fotooxidaci. Uvolňuje se sirovodík H_2S (dochází ke ztrátě síry), po 400 hodinách na slunci dochází ke ztrátě 80 % pevnosti[2]. Působením světla vlna žloutne.[4]

Vliv teploty - při ohřevu na vzduchu při 100 °C vlna tvrdne, při delší době působení tepla křehne. Rozkládá se při 130 °C [3], Uhelnatí při 250 - 300 °C (dle doby působení tepla a obsahu vlhkosti). Maximální teplota zpracování ve vodě je 120 °C.[2]

Sušení vlny je šetrné při 60 – 80 °C. Při 160 °C vlna žloutne až hnědne. Teplota žehlení je 100 – 105 °C, za přítomnosti vody max. 110 °C.[3] Teplota skelného přechodu za sucha: 174 °C, za mokra: - 5 °C.[1]

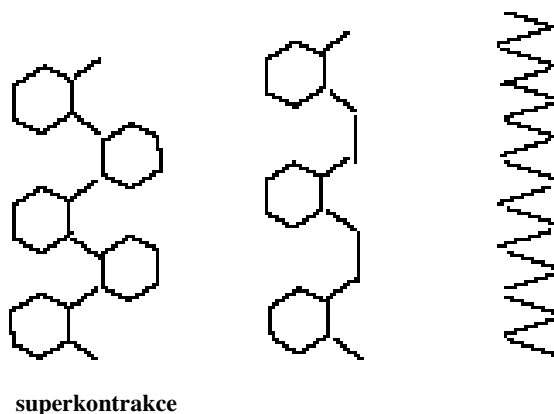
Společný vliv teploty a vody:

Voda urychluje degradaci. Při 60 °C dochází k porušení disulfidických můstků, při 130 °C nastává přechod z α -keratinu na β -keratin.

Zpracováním teplou vodou nebo parou dochází ke zrušení vodíkových můstků a iontových vazeb mezi polypeptidickými řetězci keratinu vlněného vlákna. K ustálení tvaru a rozměru vláken dochází na základě chemických změn ve vlákně.

Krátkodobým působením vlhkosti a tepla nastává u vlněných vláken po uvolnění napnutí smrštění, k tzv. **superkontrakce** kortikálních buněk (viz obr.2.21). Ortokortex se sráží dvakrát více než parakortex. Důsledkem je změna obloučků a zkrácení až o 30 %.[25]

Působí-li však horká voda nebo pára na protažená vlákna delší dobu (20-30 minut), vlnase stává plastickou a po uvolnění napnutí se již nesmršťuje, ale zůstává trvale protažena. Těchto pochodů ve vlákně se využívá při úpravě vlny krabováním, dekaturou a pottingem.[6]



Obr.2.21: Vliv vlhkosti a tepla na vlněné vlákno [25]

BARVENÍ VLNY

CHEMICKÉ A KOLORISTICKÉ VLASTNOSTI VLNY

Jak již bylo řečeno v kapitole 0, chemické vlastnosti vlněných vláken úzce souvisí s druhy aminokyselin, jejich vlastnostmi (viz tab.2.6) a výskytem v řetězcích keratinu.

Tab.2.6: Přehled základních vlastností postranních substituentů aminokyselin

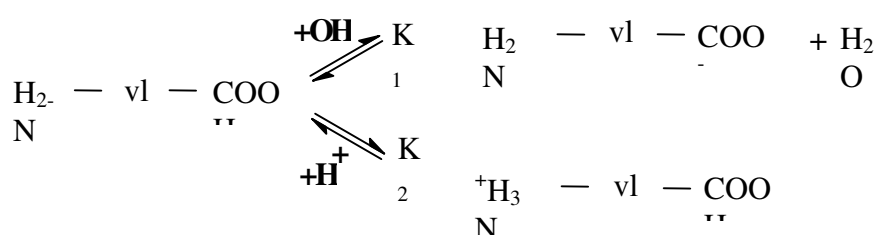
Skupiny postranních substituentů	charakteristická vlastnost pro danou skupinu substituentů
Bazické: $-\text{NH}_2$ $=\text{NH}$	sorpce anionických barviv, anionických TPP z kyselé lázně
Kyselé: $-\text{COOH}$	sorpce kationických (bazických) barviv a kationických TPP
Polární: $-\text{OH}$	hydrofilní místa v řetězci, možnost sorpce molekul vody, nukleofilní substituce s reaktivními barvivy
Nepolární: $-\text{H}$, alkyl, alryl	hydrofóbní interakce, afinita k nepolárním látkám

Amfoterní charakter keratinu

Volné $-\text{COOH}$ a $-\text{NH}_2$ skupiny vytváří amfoterní vlastnosti vlny. V elektricky neutrálním stavu existují dvě formy keratinu mezi kterými je rovnováha posunuta doprava [5]



Se stoupající koncentrací hydroxylových iontů se potlačuje disociace náboj na aminoskupině, keratin nabývá záporného náboje (se zásadami reagují jako kyseliny). Se stoupající koncentrací vodíkových iontů se potlačuje náboj na $-\text{COOH}$ skupin a vlna se nabíjí kladně. (tj. s kyselinami reaguje jako zásada):



Obr. 2.22: Reakce keratinu v kyselém a zásaditém prostředí [11]

Amfoterní charakter vlněného vlákna umožňuje slučování jak s kyselými, tak zásaditými látkami. Vzhledem k tomu, že u vlny převládají volné aminoskupiny, barví se vlna především anionickými barvivy.[11]

Izoiontový bod

Hodnota pH charakteristická pro každou bílkovinu, při kterém je počet disociovaných $-\text{COOH}$ a $-\text{NH}_2$ skupin stejný a nastává tzv. ionizovaný stav. [5] Hodnota tohoto bodu je závislá na jejich poměru a disociačních konstantách (K_1 a K_2).

V izoiontovém bodě (při $\text{pH} = 4,9$) jsou nejvíce rozvinuty příčné iontové vazby mezi polypeptidickými řetězci – vlna při tomto pH vykazuje nejvyšší chemickou a mechanickou stabilitu. [11]

Izoelektrický bod (izoelektrická oblast)

Hodnota pH , při kterém se mezi proteinem a lázní neustavuje žádný potenciální rozdíl. U proteinů s morfologicky strukturovaným povrchem se izoelektrický bod mírně odlišuje od izoiontového bodu.

Tato hodnota je závislá na zastoupení α -aminokyselin v epikutikule a složení keratinu ve vlně je ovlivňováno mnoha faktory, nelze hovořit o izoelektrickém bodu, ale spíše izoelektrické oblasti. Izoelektrická oblast pro vlnu odpovídá $\text{pH} = 3,4 - 4,5$. [11] Z toho vyplývá, že voda je tedy pro vlnu alkálií. [2]

Vliv pH

Iontová vazba aniontů barviv s vláknem se může projevit až při pH lázně pod izoelektrickým bodem. Při závěrečném oplachování a přesunutí pH lázně (i vlákna) do neutrální oblasti přestane převažovat kladný náboj vlákna a anion barviva je ve vlákně udržován kohezními silami (záleží na velikosti molekuly a substituentech).

Dlouhodobým barvením v silně kyselé oblasti dochází k postupné ztrátě hmoty vlákna (uvolňuje se tzv. vlněná želatina do lázně), klesá pevnost, zhoršuje se omak vlny. [11] Vlana je relativně stabilní v roztocích kyselin až do $\text{pH} = 1,2$, kdy se štěpí solné můstky. Avšak již slabě alkalické prostředí ($\text{pH} > 10$) způsobuje její poškození. [6]

Vliv chemikálií a chemická poškození

Všechny alkálie porušují vlněné vlákno (odnímají síru, způsobují lámavost). 5 %ní roztok NaOH rozpustí vlnu za varu v několika minutách. Naproti tomu krátkým působením koncentrovaného NaOH přibývá vlně lesku i pevnosti. [2]

Vlana se rozkládá v 96 % H_2SO_4 , vůči ostatním kyselinám je odolná. Vůči organickým rozpouštědlům je odolná. Ne však vůči působení mikroorganismů. Odolává vůči hnití. [3] V roztoku NaClO Na povrchu nepoškozené vlněné epikutikuly se dělají bublinky (tzv. Alwöderova reakce). [13]

BARVITELNOST VLNĚNÉHO VLÁKNA

DIFÚZE BARVIVA KUTIKULOU

Barvivo v lázni se nejprve dostává k svrchní vrstvě kutikuly. Šupinkovitá epikutikula netvoří souvislou membránu. Mezery mezi přiléhajícími šupinkami se však zvětšují při napnutí nebo zkroucení vlasu a i přes malý kontaktní povrch jsou tato místa rozhodující pro snadnou, velmi rychlou penetraci barviva do nitra vlákna.

Epikutikula v dokonale neporušeném stavu zcela znemožňuje penetraci iontů barviv, roztoků solí apod. K adsorpci na tuto vrstvu může dojít pouze hydrofilním úsekem molekuly barviva. V narušených částech vlákna je sorpce hydrofilních barviva výraznější než ve zbytku vlákna a dochází k neegálnímu vybarvení.

Dále zpomaluje difúzi barvivo svou zesíťovanou strukturou exokutikula. Endokutikula je pro barviva poměrně snadno prostupná, protože je málo zesíťovaná a není výrazně hydrofóbní. [11]

Difúze barviv kutikulou probíhá převážně interkutikulárně, tj. nezkeratinizovanými oblastmi kutikuly a komplexem buněčných membrán mezi šupinkami.

Špičkovistost vlny

Vlivem světla a povětrnosti dochází k porušení cystinu v epikutikule již na hřbetě ovce. Okolním vlivům jsou vystaveny zvláště konce vláken – špičky (odtud název špičkovistost). Při barvení lze špičkovitost vlny potlačit volbou vhodného barviva. Barviva „kryjí“ tyto rozdíly tím více, čím je jejich molekula hydrofobnější. [4]

DIFÚZE BARVIVA V KORTEXU

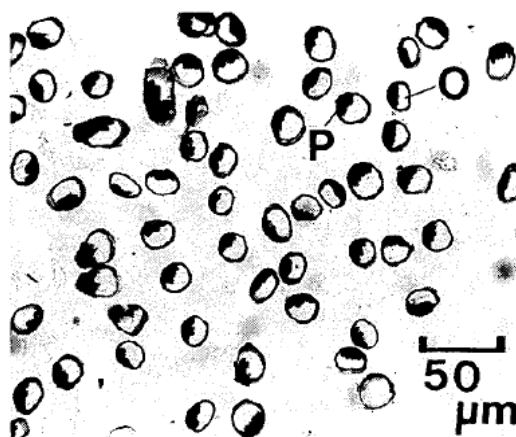
Krystalinické makrofibrily kortexu obsahují desítky mikrofibril, které jsou obklopeny amorfním mezibuněčným tmelem. Tento jen nepatrně zkeratinizovaný, vytváří tak soustavu pórů významných pro difúzi barviv.

Poslední výzkumy ukazují, že barvivo, které proniká do hloubky vlákna relativně velmi rychle buněčnými CMC membránami, je poutáno labilně a může snadno desorbovat.

Plynule navazující migrace barviva do okolních kompaktních zkeratinizovaných struktur vlny nastává teprve po 30 – 60 minutách za varu. Tím dochází k pevnějšímu poutání částice barviva a desorpce je pomalejší.[11]

Rozdílná barvitelnost orto- a parakortexu

Rozdílná barvitelnost orto- a parakortexu je způsobena rozdílným izoiontovým bodem obou částí a množstvím zkeratinovaných částí.[11] Ortokortex obsahuje v polypeptidickém řetězci více diaminokarboxylových kyselin (hodnota izoiontového bodu bude nižší než u izoiontového bodu parakortexu) a méně cystinu. Má tedy volnější strukturu, lépe přístupnou barvivu než parakortex.[9] Ortokortex je lépe barvitelný anionickými barvivy, parakortex naopak bazickými barvivy. [24]



Obr. 2.23: Rozlišení ortokortexu a parakortexu uvnitř vláken pomocí barvicí metody s užitím methylenové modře. Při tomto postupu je parakortex obarven modře, zatímco ortokortex zůstává neobarven.

KOLORISTICKÉ TŘÍDY BARVIV NA VLNU

Barviva jsou obecně charakterizována svou schopností absorbovat viditelné elektromagnetické záření (tj. světlo) ve vlnovém rozsahu 380 - 780 nm. Konstituce barviva musí být taková, aby barvivo mělo afinitu (substantivitu, přilnavost) k vláknu, aby se v dostatečné míře fixovalo na vlákno vhodné fyzikálně-mechanické vlastnosti, podporující egalitu vybarvení a požadované stálosti, zvláště pak dobrou stabilitu v praní, otěru a rovněž dobrou světlostálost.[25]

Vlivem chemické mnohotvárnosti a relativně snadné prostupnosti polypeptidu je vlněné vlákno barvitelné téměř všemi skupinami barviv. Amfoterní charakter vlněného vlákna umožňuje slučování jak s kyselými, tak zásaditými látkami. U vlny převládají aminoskupiny, tj. skupiny zásaditého charakteru, proto se vlna barví především kyselými barvivy, která se také lépe osvědčily v praxi.[11]

KYSELÁ BARVIVA

Kyselá barviva se řadí mezi barviva aniontová. Ve svém skeletu obsahují sulfoskupiny a izolují se ve formě svých sodných solí. U těchto

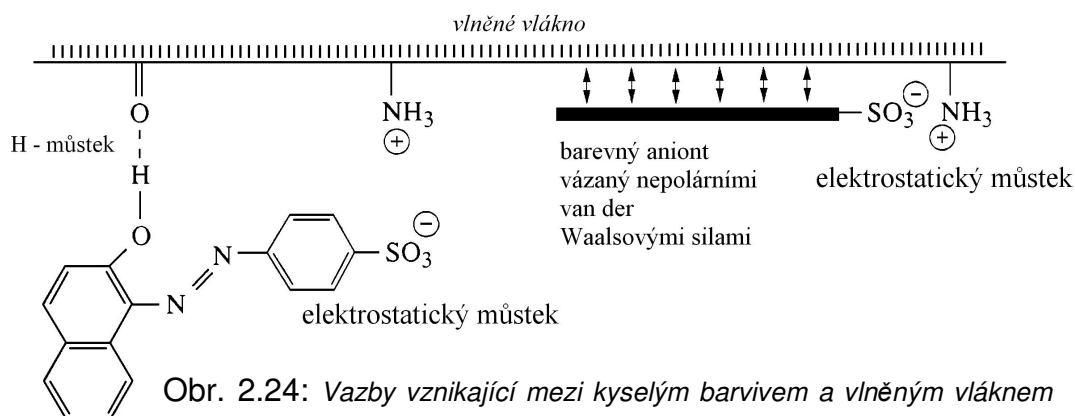
barviv se, spolu s obvykle požadovanými stálostmi, kladou značné nároky na stálosti při valchování a egalizaci.

Mechanismus sorbce kyselých barviv na vlněné vlákno

Zásadní význam pro sorpci kyselých barviv mají iontové vazby - elektrostatické můstky (viz obr. 2.24). Základ vazby tvoří elektrostatické přitažlivé síly mezi pozitivním nábojem animoskupin vlny a negativním nábojem aniontu barviva.

Vodíkové můstky vznikají vaznou schopností vlny s atomy barviv s volným elektronovým párem.

S narůstáním molekulové hmotnosti narůstá uplatnění van der Waalsových přitažlivých sil mezi molekulami barviva a dlouhým afinitním polypeptidickým řetězcem vlny. Výrazem čtenějších příležitostí pro fyzikální vazebné síly jsou vyšší mokré stálosti a nízká migrace.



Obr. 2.24: Vazby vznikající mezi kyselým barvivem a vlněným vláknem

Elektrostatická přitažlivost ztrácí řídicí význam při sorpci nad izoelektrickým (izoiontovým) bodem vlny. [11]

Druhy kyselých barviv

Podskupiny kyselých barviv se rozeznávají podle optimálního pH barvicí lázně.

Silně kyselá barviva (egalizační) - Egacidová barviva

Při vazbě barviva na vlákno se uplatňuje výměnná adsorpce barevného protiontu na omezený počet vazných míst, tj. poměrně malé molekuly barviva se vážou s vláknem převážně jen elektrostatickou přitažlivostí „barevného iontu“ $B-SO_3^-$ s protonizovanými aminoskupinami vlákna $R-NH_3^+$.

Potřebné nízké hodnoty pH barvicí lázně ($pH = 2 - 3$) se dosahuje okyselením lázně 2 – 4 % kyselinou sírovou H_2SO_4 konc. nebo 3 – 5 % kyselinou mravenčí $HCOOH$ konc. Při barvení (30 – 60 minut, za varu) je sorpce barviva výrazně reverzibilní. Z hlediska egalizace je rychlá desorpce i nová sorpce výhodná, protože migrace na neobarvená resp. méně obarvená místa probíhá rychleji. [39]

Slabě kyselé barviva – Midlonová barviva

Z hlediska vlastností jde o přechodovou skupinu mezi silně kyselými a neutrálně táhnoucími barvivy.

Neutrálně táhnoucí barviva – Rybanylová barviva (pro PA)

Tato barviva jsou typická delšími molekulami nesoucími skupiny schopné vytvářet s $-\text{NH}_2$, $=\text{CO}$ a $-\text{OH}$ a dalšími skupinami vláken polární interakce. Výrazně se uplatňují i nepolární úseky, které jsou ve vodném prostředí zatlačovány k hydrofobním skupinám proteinů (např. $-\text{CH}_3$) hydrofobní vazbou.

Toto dělení není striktní. Mnohá barviva nesoucí název dané skupiny se svými vlastnostmi řadí do skupin jiných. [28]

Tab.2.7: Druhy kyselých barviv a jejich základní charakteristika [28]

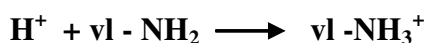
Vliv přísad v barvicí lázni

Obchodní název barviva	pH lázně	Egalizace	Stálosti	
			na světle	mokré
EGACIDOVÁ A ALIZARINOVÁ	silně kyselé pH = 2 - 3	dobrá	dobré – velmi dobré	nižší
MIDLONOVÁ	neutrální pH = 4 - 5	střední	střední - dobré	vyšší
MIDLONOVÁ STÁLÁ „E“	slabě kyselé pH = 6 - 7	spíše horší	dobré	velmi dobré

Vliv kyseliny v barvicí lázni

Množství kyseliny v barvicí lázni úměrně ovlivňuje vytažení barviva z lázně. Při nízkém množství kyseliny je tento děj hůře reprodukovatelný a dochází k neekonomickému využití barviva. Vyšší množství kyseliny způsobuje značné vytažení silně kyselého barviva z lázně, dochází však také ke vzniku nelegálností.

Kyselina se do barvicí lázně přidává pro dosažení



disociace vlny:

Vzniklý kladný náboj zvýší přitažlivost aniontů barviva. Rozdělení vodíkových kationtů H^+ mezi vlnu a lázeň podléhá rovnováze, která se u silných kyselin ustaluje rychleji. U slabých kyselin je možné tento děj urychlit zvýšením teploty. [28]

Vliv soli - neutrálního elektrolytu v barvicí lázni:

Anionty SO_4^{2-} (Glauberovy soli - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ nebo síranu sodného - Na_2SO_4) se váží na elektropozitivně nabitou vlnu, vytvářejí konkurenci iontům barviva, čímž zpomalují jeho sorpci a umožňují dosáhnout

egalnějšího probarvení. Využívá se jako jednoduchá egalizační přísada v dávce 5 – 10 % Na_2SO_4 nebo 10 – 20 % $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Výhodou jsou jasné čisté odstíny, nepřiliš stálé.

V izoelektrické oblasti se egalizační účinek soli neprojevuje, pouze vyrovnává rozdíly afinity vlny a mírně podporuje sorpci barviva (jako u substantivního barvení celulóзовých vláken). [11]

Vliv egalizačního TPP v barvicí lázni:

Při barvení kyselými barvivami zvláště při barvení špičkovité vlny a barvení při nižší teplotě je žádoucí použít TPP, které snižuje afinitu a rychlost natahování, zvyšuje migraci, příznivě ovlivňuje stupeň disperzity barviva, vyrovnává rozdíly v afinitě vlny a pokud možno neovlivňuje využití barviva. Z ekologického hlediska by takový přípravek měl být lehce odbouratelný v odpadních vod. (blíže kap.0)

Vliv teploty na barvení kyselými barvivami

Zvýšení teploty ovlivňuje přímo úměrně rychlost natahování barviva na vlákno. Způsobuje rozpad koloidních shluků, což napomáhá dobrému probarvení a dosažení optimálních stálostí. Pro žádané vybarvení je důležitá i rychlost ohřevu, kterou je nutné přizpůsobit rychlosti natahování a egalizačních schopností barviva. [11]

OSTATNÍ BARVIVA VHODNÁ PRO BARVENÍ VLNY

1:1 Kovokomplexní barviva

S molekulou kovu vytváří komplex, v kterém se na atom chromu váže molekula barviva. Barviva schopná komplexně se vázat musí mít ve své molekule vhodně seskupené substituenty.[29] Mezi molekulou barviva a aminoskupinou vlny se uplatňuje vazba iontová. Mezi komplexem a neionizovanými aminoskupinami vlny vzniká koordinační vazba. Uplatňují se však až po barvení, po oplachu vznikají neaktivované aminoskupiny. Tyto vazby zvyšují mokré stálosti vybarvení.[39]

1:1 kovokomplexní barviva jsou u nás známá pod obchodním názvem Chromolanová. Tato barviva se chovají jako kyselá, dobře migrují i egalizují. Kyselina v barvicí lázni podmiňuje vznik vazby iontové, aktivuje vznik kladného náboje vlny. pH barvicí lázně 2 – 2,3. Množství aktivovaných NH_3^+ ovlivňuje egalizaci. Po disociaci kompenzuje záporný náboj sulfoskupin kladný náboj chromu za vzniku obojetného iontu. [29]

1:2 Kovokomplexní barviva

Tato barviva lze charakterizovat jako kovokomplexní sloučeniny, v kterých je atom těžkého kovu (Cr, Co) je komplexně vázán s 2 molekulami barviva. Nabývá slabě aniontového charakteru.[25] Barvivo je poutáno k vláknu nepolárními silami (vodíkové můstky). Vykazuje podobné barvicí schopnosti jako slabě kyselá a neutrálně táhnoucí kyselá barviva. Značná afinita barviva k vláknu kladně ovlivňuje výsledné stálosti vybarvení, mokré, i stálosti na světle. Zároveň však omezuje migrační schopnosti, což lze eliminovat optimálním barvicím režimem, vhodně zvolenou hodnotou pH (přísada kyseliny octové) a egalizátorem.

Barvivo se aplikuje ze slabě kyselé lázně. Z chemického hlediska se řadí mezi azosloučeniny, liší se počtem sulfoskupin (skupin -SO₃Na). Tyto ovlivňují jejich vlastnosti, obzvláště rozpustnost. Vzhledem k chemické příbuznosti je možné tato barviva neomezeně kombinovat.

Ostalany - sulfoskupina je zastoupena sulfoamidickou případně methyl-sulfonovou skupinou. Kryjí rovnoměrně špičkovitost vlny. Vybarvují pouze na světlé odstíny.

Ostalany S obsahují jednu sulfoskupinu, způsobuje nerovnoměrné vytažení u špičkovité vlny. Pro dosažení sytých odstínů je žádoucí přídavek vhodného TPP.

Rylany obsahují 2 sulfoskupiny zvyšující jejich rozpustnost za studena, vykazují velmi dobré mokré stálosti. U špičkovité vlny zdůrazňují nerovnoměrnosti. Dosahuje se sytých odstínů. [11]

Alizarinová chromová (mořidlová)

Jejich význam ustupuje z toxikologických důvodů. Převažuje zde uplatnění iontového mechanismu sorpce : anionty barviv mají afinitu ke kladně nabitým -NH₃⁺ skupinám, kterých je zde u tohoto vlákna v kyselém prostředí velký nadbytek. Docilování vyšších stálostí vybarvení závisí na rozvinutí dalších vazeb.

Reaktivní barviva – ostaziny

Reaktivní barviva vlnu barví snadno, poskytují vynikající stálosti i brilantní odstíny a na druhé straně velmi stálé tmavé a černé odstíny, nezbytnou opatrnost vyžaduje zvýšení pH (pH = 6 – 7) potřebné pro závěrečné dokončení chemické reakce a odstranění nevázaného barviva. [11]

Při barvení reaktivními barvivy dochází ke vzniku kovalentní vazby s aminoskupinami peptidického řetězce. Tato chemická vazba je pevná a její porušení vyžaduje značné množství energie. Hydrolýza probíhá obtížněji. [26]

Na následující stránce (tab. 9) je uveden přehled nejpoužívanějších barviv na vlnu, spolu s jejich stručnou charakteristikou.

Tab. 2.8: Přehled používaných barviv na vlnu a jejich stručná charakteristika [28]

Koloristická třída barviva	KYSELÁ			KOVOKOMPLEXNÍ		REAKTIVNÍ	ALIZARINOVÁ CHROMOVÁ
				1:1	1:2		
Obchodní název	Egacidová	Midlonová E	Rybacidová a Midlonová	Chromolanová	Ostalanová	Ostazinová	
VAN DER WAALSOVY SÍLY	+	++	+++	+++	++++	++	++
VAZBA IONTOVÁ	+	+	+	+	+	+	+
KOORDINAČNÍ	-	-	-	+	-	-	+
KOVALENTNÍ	-	-	-	-	-	+	-
OPTIMÁLNÍ PH	2 - 3	4 - 5	6 - 7	2 - 2,3	6 - 7	4,5 - 5	4 - 5
MIGRACE	velmi dobrá	dobrá	nízká	střední	střední až nízká	nízká	střední
VELIKOST MOLEKULY	malá	střední	velká	střední	velká	střední	malá
MOKRÉ STÁLOSTI	dobré	velmi dobré	velmi dobré až výborné	velmi dobré až výborné	velmi dobré až výborné	dobré až velmi dobré	velmi dobré až výborné
SPECIFICKÁ VLASTNOST	dobře egalizující	valchovací	vysoce světlostálá		velmi dobré světlostálosti		

APLIKACE KYSELÝCH BARVIV NA VLNU

Bavení za varu - dochází k poškození a žloutnutí vlny. Barví se obzvláště vlny se sklonem k plstění a nestejněměrnému natahování. Barvicí postup lze použít u všech druhů barviv.

Barvení při nižších teplotách - eliminuje poškození a žloutnutí vlny. Je nutné přidat vhodný egalizátor (např.: Syntegal V 7 konc., Syntegal V 20 konc.). Barvení pod teplotou 75 °C je již neekonomické a vybarvení dosahují nižších stálostí.

Postup častý zvláště pro kyselá barviva a chromolanová.

Při vyšších teplotách – teplotu je vhodné nastavit maximálně na 104 - 106 °C, nad touto hranicí hrozí výrazné poškození materiálu. Doba zahřívání i barvení je však nutno zkrátit o 1/3. Pro úpravu pH je zde vhodnější kyselina mravenčí.

Tento postup je používán u všech zmíněných skupin barviv.

Kontinuální způsob barvení – vhodný zvláště pro metalokomplexní druhy barviv.

Přímý tisk a tisk Vigoureux

BARVENÍ VLNY ZA TEPLoty 80 °C

Běžně se vlna barví kyselými a kovokomplexními barvivy ve vroucí lázni za normálního tlaku nebo v tlakových aparátech při 107 °C. Vlivem horké lázně však dochází k destrukci vlákna, mírného zhoršení vzhledu a omaku. Tyto nepříznivé změny vlněného vlákna lze značně omezit snížením teploty již na 80 – 90 °C.

Snížení teploty barvení je však v rozporu s požadavky na průběh barvicích procesů, jejichž rychlost zvyšující teplotou prudce narůstá, a to:

- vytahování barviva na vlákno a probarvování vlákna
- rychlost znovurozdělování barviva mezi nestejně obarvená místa (migrace)

Určitých výsledků lze dosáhnout barvením za přísad speciálních přípravků, které umožňují dosáhnout uspokojivého vybarvení kyselými, kovokomplexními nebo kyselými chromovými barvivy za maximálních teplot 70-90 °C, přičemž barvicí postup zůstává téměř nezměněn, pouze je doporučováno začínat s barvením při nižších teplotách a teplotu zvyšovat pozvolněji. [37]

ROVNOMĚRNOST VYBARVENÍ

Egalizací se rozumí rovnoměrného vybarvování barviva na vlákno. Průběh tohoto procesu je podmíněn přiměřenou afinitou barviva k vláknu, nesmí být příliš vysoká, vazba barviva s vláknem nesmí probíhat příliš rychle. Barvivo musí mít dobrou rozpustnost v barvicí lázni.[27]

Obecně lze říci, že pevnost vazby zvyšuje mokré stálosti, ale zhoršují egalizaci. Egalizaci lze ovlivnit vhodným pH barvicí lázně a přiměřeným množstvím egalizačního přípravku.

Termín egalita vyjadřuje dva pojmy, a to plošnou egalitu a egalitu vláken. Bývají na sobě nezávislé. Plošná nelegálnost se projevuje tvorbou skvrn, mrakovitostí, dvoubarevností apod. Neegalita vláken způsobuje neklidný nebo pruhovitý vzhled z boží. Zatímco plošná nelegálnost je způsobena různými podmínkami barvení na některých místech textilie, nelegálnost vláken vzniká různým barvířským chováním některých vláken nebo částí vláken.

EGALIZAČNÍ A PROBARVOVACÍ PŘÍPRAVKY

Jedním z problémů při barvení textilních materiálů je dosažení egálního vybarvení. Některé skupiny barviv mají velkou afinitu. Ta se projevuje prudkým vytažením barviva na začátku barvení, takže se velmi obtížně dosahuje egálního vybarvení a probarvení hrubších materiálů. V takových případech je výhodné použít tenzidy jako egalizační prostředky. Tyto látky jsou významné při barvení barvivu, která vytahují na textilní materiál příliš rychle nebo nerovnoměrně.

Požadované vlastnosti egalizačních TPP

Vhodný egalizační prostředek musí:

- zlepšovat nebo stabilizovat homogenní rozdělení barviva v lázni
- zajišťovat rovnoměrné smáčení, a tím i bobtnání vláken
- maskovat rozdíly v chemických nebo fyzikálních vlastnostech vláken (vytvoří povrchový film na vláknech)
- zpomalovat natahování barviva pomocí prostředků, které jsou afinní k barvivu, a to buď posunutím rovnováhy ve prospěch fáze barvivo-lázeň nebo kompenzací náboje barviva,
- zlepšovat migrační schopnosti barviv.

V každém systému vlákno – barvivo – tenzid vystupuje do popředí jeden z těchto faktorů. Často však je možné dosáhnout pouze při použití směsi vícera tenzidů.

Egalizační účinnost tenzidů

Účinnost a mechanismus působení TPP je ovlivněn bilancí sil a energií v daném systému. Nejčastěji se jedná o síly iontové, polární či nepolární van der Waalsovy.

TPP se může chovat rozdílně podle toho, jaké termodynamické vztahy za daných podmínek existují. Přitom nerozhoduje jen kvalita a koncentrace TPP, ale i na vláknu, barvivu a ostatních fyzikálních parametrech soustavy [13],

Podle mechanismu egalizačního účinku pro systémy vlákno-barvivo-přípravky, se rozlišují: prostředky afinní k vláknu

prostředky afinní k barvivu. Přítomnost těchto chemických látek v barvicí lázni zabezpečuje rovnoměrné uložení barviva na textilním materiálu.

Při egálním povrchovém obarvení se neprojevuje na materiálu lidským okem pozorovatelné změny v sytosti a barevném odstínu na různých topografických místech. Neegální zabarvení mohou způsobit odlišné podmínky barvení na různých místech materiálu, stejně jako odlišné barvířské vlastnosti vláken.

Mechanismus egalizačního účinku tenzidů

Vzájemná interakce mezi barvivem a vláknem je termodynamicky definovaná afinitou $\Delta\mu_0$, kterou je možné vyjádřit vztahem:

$$-\Delta\mu_0 = R \cdot T \cdot \ln \frac{C_S}{C_L}$$

kde: R ... univerzální plynová konstanta [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
 T ... termodynamická teplota
 [K]
 C_S ... koncentrace barviva ve vláknech
 [mg.g⁻¹]
 C_L ... koncentrace barviva v lázni

(1)

Výraz vyjadřuje tendenci barviva ukládat se na vlákno v rovnovážném stavu. Kromě absolutní teploty a poměru koncentrací barviva ve vláknech C_S a koncentrace barviva v lázni C_L závisí afinita na koncentraci elektrolytu a na množství volných reakčních nebo adsorpce schopných míst na vláknech. Egalizační účinek často nezávisí na změně afinity přidáním tenzidu, ale na změně rychlosti, jakou se dosáhne rovnovážný stav. Když poměr mezi rychlostí vytahování a rychlostí zpětného rozpouštění barviva je ve vztahu k afinitě, způsobují z kinetického hlediska egalizační přípravky i změnu v afinitě. Změny v afinitě se projevují zmenšením množství vázaného barviva.[42]

Kationtové tenzidy

Při barvení kyselými barvivy působí kationtové tenzidy svojí afinitou k barvivům. Vznik asociátů barvivo tenzid, způsobuje snížení negativního náboje a difúzní rychlosti, což se projeví celkovým zpomalením procesu barvení.

Rozpustnosti těchto tenzidů určuje jejich iontový charakter a rozpustnost asociátu s aniontovým barvivem bude záviset na počtu sulfoskupin v molekule barviva. U monosulfokyselin vzniká sraženina. Pro barviva s větším počtem sulfoskupin bude rozpustnost velmi záviset na koncentraci a na dispergování sraženiny, která vznikne. Proto se používají tenzidy, které mají zároveň vysokou dispergační schopnost. Sloučeniny tohoto typu působí jako silné retardanty. Kationtové tenzidy mají smáčecí, emulgační a pěnicí vlastnosti i v kyselém prostředí.[42]

Chemická podstata kationtových tenzidů

Většina v současnosti známých egalizačních prostředků na barvení aniontovými barvivy patří do skupiny kationtových tenzidů typu oxyetylovaných aminů s latentním kationickým nábojem. Podstatou kationtových tenzidů jsou hydrofobní víceuhlíkaté řetězce a polární skupina. Podle délky polyglykolového řetězce se získají samodispergovatelné sloučeniny, které vytvářejí vysokomolekulové kationtové koloidní micely.

Změnou délky polyglykolového řetězce a typu původního aminu je možné připravit různé typy tenzidů podle požadavků.

Relativně nízko oxyetylované produkty mají velkou afinitu k barvivům a snižují tedy množství vázaného barviva, zatímco více oxyetylované aminy snižují rychlost vytahování bez podstatné změny rovnováhy barviva na vlákne a barviva v roztoku. Tím se dosahuje zlepšení migrace.

Tyto sloučeniny mají schopnost maskovat aniontové skupiny kyselých barviv, aniž by se rovnováha v barvicí lázni změnila. Variacemi zbytku –R a proteofilních skupin jako je –H, –CO– se barvivo převede na formu, v které vyrovná rozdílné afinity v okrajových zónách vláken, což se projeví zvláště na oxidované vlně. Maskováním rozdílů povrchu vlákna se zlepšují výsledky i v případě barvení vlny reaktivními barvivy.

Kvartérní amoniové soli mají charakter solí silných zásad a příslušných silných kyselin, resp. slabých kyselin.

Komerční egalizační přípravky pro barvení vlny při 80 °C

U barviv, která natahují při této teplotě uspokojivě musí daný přípravek vykazovat především egalizační účinky, zejména pak zvyšovat migraci, která se s klesající teplotou prudce snižuje.

U barviv, vytahujících při stejné teplotě a čase nedostatečně, protože mají vyšší optimální teplotu pro vytahování z lázně na vlákno, musí zároveň zmíněný přípravek podporovat tento děj. Dále by měl napomáhat k dosažení stejných výsledků (zejména stálosti vybarvení a probarvení vláken) jako při barvení za varu.

Přípravek nesmí zhoršovat rozpustnost barviva.

Slovagen SMK

- egalizátor
- mírně kationický charakter mají zejména prostředky na bázi aminů
- tvoří agregáty s molekulami barviva, čímž napomáhá egalizaci
- při předávkování zadržuje barvivo v lázni.
- používá se při barvení při nižších teplotách i při vyšších teplotách [28]

Syntegal V 7 konc.

- methoxysulfát ethoxylovaného alkylamonia.
- slabě kationktivní přípravek
- má v molekule bazické polyglykoetherový řetězec jako přípravky neionogenní.
- zhoršuje stálosti vybarvení v otěru
- vykazuje vysokou afinitu k molekulám anionických barviv, se kterými vytváří adiční komplexy,
- téměř neinteragující se strukturou vláken
- je výborným zpomalovačem (retardérem) natahování barviva na vlákno
- podporuje migraci barviv a jejich uvolňování z vlákna [30]

Syntegal V 20 konc.

- methosulfát výše ethoxylovaného kvarternizovaného alkylaminu
- ve vodném roztoku
- TPP katonického charakteru
- má afinitu k aniontům a vytváří tak aktivní látky přípravku adiční sloučeniny s částicemi anionických barviv, které brzdí jejich schopnost vázat se na vlákno
- používá se pro dobré egalizační, retardační a migraci barviva podporující účinky
- zadržuje barvivo ve zbylé lázni [30]

TEORIE BARVENÍ

BARVENÍ LÁŽŇOVÝM ZPŮSOBEM

Barvení je sorpční proces, při kterém vlákno absorbuje barvivo z barvicí lázně. Jedná se o nejběžnější diskontinuální způsob barvení. Barvivo „natahuje“ z vodné lázně na vlákno vlivem své afinity k vláknu, která se podpoří přísadami k lázni. Zahřátí výrazně urychluje difúzi barviva do nitra vlákna.[11]

Sorpce barviva z lázně na vlákno probíhá tak, že ionty případně molekuly barviva se vlivem afinity k vláknu adsorbují na jeho povrch a odtud difundují do nitra vlákna. Difúze je pomalá, neboť částice barviva musejí překonávat přitažlivé síly okolního polymeru i ostatních částic (afinita zpomaluje difúzi). Na začátku lážňového barvení však musí být zajištěna jen velmi mírná rychlost sorpce barviva – jinak vzniknou neegálnosti, tj. lokální koncentrační rozdíly. [25]

Při barvení v lázni (označované také jako vytahovací způsob) je určité množství textilie vloženo do barvicího zařízení a uvedeno do rovnovážného stavu s roztokem obsahujícím barvivo a textilní pomocné přípravky za dobu v rozmezí minut až hodin. Použité chemikálie a regulace teploty urychlují a optimalizují vytahování a fixaci (rychlost a míru) barviva. Jakmile se dosáhne požadovaný odstín, vyčerpaná lázeň se vypustí a z textilního materiálu se praním odstraní nefixovaná barviva a chemikálie.[39]

U barvicího procesu sledujeme dva faktory: kinetiku barvení (tj. časový průběh) a jeho rovnováhu (rovnovážný stav, poměry nezávislé na čase).

KINETIKA BARVENÍ

Jak již bylo řečeno bavení obecně zahrnuje 3 stadia, která probíhají v počátku postupně a poté současně - *difúze barviva v roztoku k barvenému materiálu* (tj transport barviva v barvicí lázni k povrchu vláken), *adsorpce barviva na vlákno* (tím je myšleno vnější i vnitřní povrchy vlákna) a *difúze barviva vláknem* (resp. barvitelnou, tj. amorfní částí vlákna). Tento děj se považuje za nejpomalejší, a tedy určující rychlost celého procesu.

Děje, které se při barvení odehrávají bezprostředně na povrchu vlákna, bývají zahrnovány jak do procesu adsorpce, tak do procesu difúze barviva k vláknu. Oba děje jsou vlastnostmi povrchu vlákna i jeho nejbližšího okolí silně ovlivněny. [26]

TRANSPORT V BARVICÍ LÁZNI K POVRCHU VLÁKEN

Při difúze v lázni jde především o hydrodynamický pohyb vyvolávaný cirkulací lázně nebo pohybem materiálu v lázni. Difúze barviva lázní zde má jen doplňující vliv, neboť hydrodynamický transport je o několik řádů účinnější.

V určité vzdálenosti od povrchu vlákna se začne projevovat zpomalování rychlosti proudění - na začátku hraniční vrstvy. V její vnější části (tzv. hydrodinamické hraniční vrstvě) je všudypřítomná difúze ještě různě doplňována pohybem lázně. Gradient rychlosti proudění směrem k povrchu vláken

prudce klesá. Odtud začíná difúzní část hraniční vrstvy, kde je transport částic barviva k vláknu obstaráván difúzí v lázni. Následně se barvivo adsorbuje na povrchu vlákna a difunduje do jeho nitra. [11]

ADSORPCE BARVIVA NA VLÁKNO

Adsorpce je samovolné zvyšování koncentrace barviva na fázovém rozhraní lázeň/vlákno vlivem vazebných sil mezi molekulami či ionty na jedné straně a vysokomolekulárními útvary (polymery) na straně druhé.

Afinita i adsorpce se mírně snižuje s teplotou. Barvení začíná adsorpcí barviva na povrch vlákna, dochází tak k rychlému obsazení sorpčních míst, tj. nasycení. Počáteční adsorpce je velice rychlá, proto je žádoucí tento proces zpomalovat.

DIFÚZE BARVIVA VE VLÁKNĚ

Tento proces je považován za nejpomalejší, a tedy určující rychlost celého barvicího procesu. [40] Difúze je samovolné vyrovnávání koncentračních rozdílů vlivem teplotních kmitů molekul i nadmolekulárních částic, kdy látka (zde barvivo) difunduje z míst s vyšší koncentrací do míst s nižší koncentrací. Částice barviva se vždy na krátký okamžik adsorbují a poté zpět desorbují. Dochází ke vzniku místních rovnováh.

Difúzi urychluje:

- intenzivní teplotní pohyb
- malé difúzní částice
- méně viskózní prostředí
- větší koncentrační gradient (rozdíl v koncentraci barviv)
- rozměrnější mezimolekulární prostory (póry)

Matematickým popisem difúze se zabývá několik teorií vytvořených na základě analogií s difúzí plynů a organických kapalin do semikrystalických polymerů. Nejvíce se uplatňují dvě teorie, vycházející z představy, že polymer je tvořen krystalickou a amorfní fází, kde krystalická fáze je pro penetrující látku (barvivo) nepropustná a barvivo může difundovat jen do amorfních oblastí vlákna.

Pro substantivní barvení celulóзовých vláken a pro barvení akrylových vláken tedy dobře vyhovuje model *difúze v pórech vlákna*, kde je vlákno chápáno jako matrice prostoupená spleť vzájemně propojených kanálků (pórů, štěrbin).

V hydrofobních vláknech (polyesterová a polyamidová vlákna), jejichž molekulární struktura nevpustí kontinuální vodní fázi, se musí vytvořit dutiny, aby byla možná penetrace barviva možná. Penetrace do vláken je obecně podporována teplotou. Penetrace do hydrofobních vláken je možná jen nad teplotou skelného přechodu, která je někdy vyšší než 100°C. [39] Uplatňuje zde model

difúze volnými objemy.

Volné objemy se neustále vytvářejí, vzápětí zanikají a vznikají znovu na jiných místech vlivem tepelných fluktuací segmentů polymeru.

Složité poměry jsou u vlny. U vlněných vláken převažuje difúze v pórech, ale uplatňuje se zde i druhý princip difúze. Ve struktuře vlněného vlákna se vyskytují hydrofilní i hydrofobní úseky. Viskoelastická matrice vlněného vlákna ve vodě výrazně bobtná, segmenty tuhých fibril však nikoliv.[11]

Proces difúze podrobně popsal A. E. Fick.

Na základě analogie s vedením tepla formuloval pro difúzi dva zákony, v nichž definoval difúzní koeficient. Základní zákony pro difúzi formuloval A. E. Fick na základě analogie s vedením tepla. [39]

1. Fickův zákon vyjadřuje závislost množství substance (ds) prodifundované jednotkovou plochou (S) za čas dt (= difúzní rychlost v) na koncentračním gradientu, tj. změně koncentrace dc při difúzním postupu o vzdálenost dx (pokud uvažujeme jako rozhodující pouze radiální směr difúze).

1. Fickův zákon:

$$v = -D \cdot \frac{dc}{dx} \cdot S$$

kde: v ... rychlost přenosu molekul ve směru x
 D ... difúzní koeficient

[cm²·s⁻¹]

dc/dx ... koncentrační gradient

c ... koncentrace

difundující látky

x ... směr difúze

S ...jednotka plochy

(2)

Ve velmi zředěných roztocích je možné difúzní koeficient považovat s přijatelnou přesností za konstantu. Znaménko minus ukazuje, že směr difúze je určen koncentračním spádem. Látka difunduje z roztoku s vyšší koncentrací do roztoku o nižší koncentraci.

2. Fickův zákon určuje změny koncentrace c difundující látky (barviva) v závislosti na čase t a místě x . Pro difúzi ve směru x Fick odvodil :

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_x = D \cdot \left(\frac{d^2c}{dx^2}\right)_t$$

(3)

Tento jednoduchý vztah platí pouze za předpokladu, že difundující prostředí je izotropní a difúzní koeficient není závislý na koncentraci. [39]

Difúzní koeficient [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]:

- vyjadřuje velikost difúzního toku
- mění se s faktory ovlivňující rychlost difúze (s teplotou roste exponenciálně)
- užívá se jako všeobecná míra difúzních vlastností barviv i vláken
- je konstantní u ideálně se chovajících zředěných systémů a v izotropním prostředí
- v anizotropním prostředí (tj. i v textilním vlákne) není ve všech směrech stejný. [40]
- ve vodě je difúzní koeficient o 3 – 4 řády vyšší než ve vláknech [32]

S ohledem na zjednodušování, ke kterým je při experimentech často přikročeno, se reálnými experimentálními metodami získávají pouze tzv. zdánlivé difúzní koeficienty. Neposkytují fyzikálně přesné hodnoty, ale jsou výstižným relativním ukazatelem difúzní rychlosti uvažované soustavy. [43]

Hodnota difúzního koeficientu pro systém vlna-kyselé barvivo se při teplotě 60°C pohybuje řádově kolem $10^{-10} - 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [11]

Závislosti difúze na teplotě

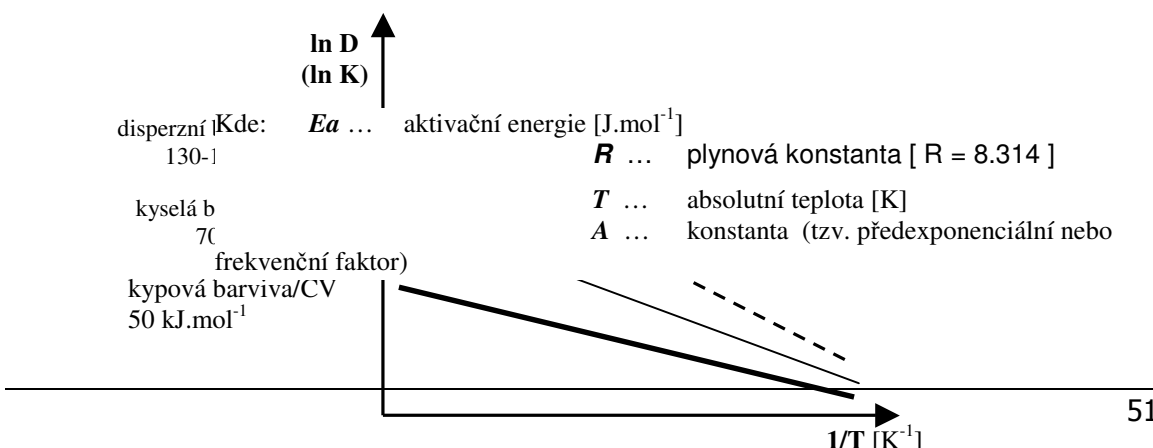
Teplotní závislost koeficientu difúze D nebo rychlostní konstanty K u modelu „difúze barviva v pórech vlákna“ popisuje **Arrheniova rovnice** odvozená pro teplotní závislost chemických reakcí:

$$D = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)}$$

(4)

Grafická extrapolace

Po zlogaritmování vztahu a vynesení $\ln D$ či



51

Obr. 2. 25: Linearizace Arrheniova vztahu $\ln D$ případně $\ln K$ (rychlostní konstanty) versus $1/T$ u typických barvicích soustav lišících se výrazně směrnici – odpovídá aktivační energii E_a .

jiného kinetického kritéria ($\ln K$) proti reciproké hodnotě T získáme přímku, jejíž směrnice je $-E_a/R$ – viz o

Vedle grafické extrapolace lze aktivační energii E_a vypočítat podle vzorce (5) za předpokladu že jsou známy difúzní koeficient nebo rychlostní konstanty K_1, K_2 alespoň pro dvě série vybarvení při různých teplotách T_1, T_2 .

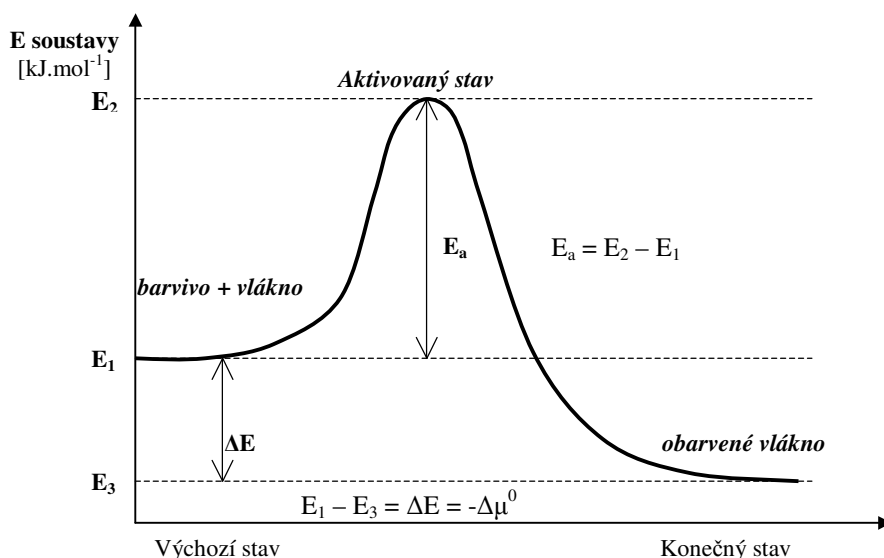
$$E_a = \frac{T_1 \cdot T_2 \cdot R}{T_1 - T_2} \cdot (\ln K_1 - \ln K_2)$$

(5)

Arrheniova závislost se pro svou jednoduchost formálně používá i u barvení syntetických vláken disperzními barvivy, ačkoliv zde převažuje volnoobjemový mechanismus difúze. Výsledky je však nutné pojímat jen jako přibližné technické odhady.

Pro hrubé odhady aktivační energie je dosazovat i sorpční hodnoty (absolutní nebo relativní) dosažené za konstantního času barvení při dvou různých teplotách T_1, T_2 . Je žádoucí zvolit krátkou dobu barvení, protože nejvýstižněji postihuje kinetiku. V počáteční oblasti sorpce většinou dobře platí odmocninová zákonitost mezi dosaženou koncentrací barviva na vlákne a druhou odmocninou z času barvení (tj. odmocninový zákon). Dosahované koncentrace barviva ve vlákne jsou pak přímo úměrné rychlostní konstantě i difúznímu koeficientu.

Představy o podstatě aktivační energie u sorpčních barvicích dějů byly převzaty z obecné chemie. Molekula musí dosáhnout aktivovaného stavu, aby mohla difúzně postoupit. Z původního energetického stavu soustavy E_1 molekula dosáhne energie E_2 . Rozdíl odpovídá energii aktivační. Maximum energie se pak uvolní při energeticky nejvhodnějším vazebném uspořádání s vláknem – tento stav je energeticky nejchudší (E_3), a proto je stabilní, odpovídá rovnovážnému stavu.



Obr. 2.26: Termodynamická bilance stavů soustavy barvivo-vlákno v průběhu barvení [11]

vační energie

Difúze se účastní pouze „aktivované“ (tepelně rozkmitané) molekuly, které překlenou energetickou bariéru. Uvolní se do difúzní dráhy a postupují dál, přičemž musí překonávat prostorové a vazebné vlivy polymeru, molekul vody i sousedních molekul barviva (imobilizace difúze). Minimální energie, kterou musí molekula barviva mít, aby se mohla pohnout (desorbovat a postoupit) se nazývá bariérová aktivační energie.

Koloristický význam aktivační energie

Aktivační energie jsou ukazatelem míry závislosti rychlosti barvení na teplotě. Vyšší hodnota aktivační energie poukazuje na vhodnost barvení při vyšších teplotách pro zajištění dostatečně intenzivní difúze u dané barvicí soustavy. Vzhledem k faktu, že se při barvení uplatňují další vlivy, vyskytují se četné výjimky.

Barviva jedné koloristické skupiny mají na stejném vlákně totožnou nebo velmi podobnou aktivační energii. Určitý rozptyl je způsoben různou velikostí molekul a strukturními odlišnostmi - to vede k jistým rozdílům v praktickém chování barviv při různých teplotách a někde se na tomto základě diferencují podskupiny barviv. [11]

V následující tabulce jsou údaje o velikosti aktivačních energií u několika typických soustav barvivo-vlákno.

Tab. 2.9: *Hodnoty aktivačních energií barvení a minimální teplota technologického barvení typických barvicích*

Barvicí soustava	Aktivační energie barvení E_a [kJ/mol]	Minimální teplota technologického barvení
<i>Naftoláty AS - CEL-vlákna</i>	40-45	20-30°C
<i>Kypová - CEL-vlákna</i>	50-55	30-60°C
<i>Přímá - CEL-vlákna</i>	50-60	50-70°C
<i>Kyselá (egalizační) - vlna</i>	70-90	70-80°C
<i>Kyselá (valchová) - vlna</i>	100-120	90-98°C
<i>Disperzní - PES -bez přenašeče -s přenašečem</i>	130-180	125°C 98°C
<i>Kationická - PAN</i>	250-400	93-98°C

Kinetika barvicího procesu se sleduje na základě barvicích pokusů při konstantní teplotě. Zkoumání kinetiky barvení je především zaměřeno na sledování časového průběhu natahování barviva na vlákno. Pro popis kinetiky se používá kinetická vytahovací křivka. Tato křivka vyjadřuje závislost koncentrace barviva na vlákně C_s na čase t (tj. na době barvení).

Při zkoumání kinetiky barvení je snahou získat matematický popis průběhu natahování barviva na vlákno z experimentálně získaných dat. To se provádí linearizací kinetických rovnic, kterými se snažíme popsat reálné barvicí systémy. [39]

Kinetika barvení úzce souvisí s difúzí barviva ve vlákně. [11]

ROVNOVÁHA BARVENÍ

Při barvení přechází barvivo z lázně na vlákno tak dlouho, dokud nedojde k ustálení *rovnováhy barvení*, což znamená, že za daných podmínek se koncentrace barviva na vlákne již nemění. Při rovnováze dosahuje systém maximálního možného vyčerpání barviva z lázně.

Pro nekonečnou dobu barvení ($t \rightarrow \infty$) se křivky asymptoticky blíží hodnotě, která představuje za daných podmínek koncentraci barviva ve vlákne v rovnovážném stavu C_∞ .⁶ Rovnovážná koncentrace se určuje vhodným prodloužením doby barvení, výpočtem nebo odhadem (odečtením z grafu).

SORPČNÍ IZOTERMY

Hodnoty koncentrace barviva na vlákne v rovnováze barvení se obvykle vyjadřují ve formě *sorpčních izoterm*, které znázorňují rozdělení barviva mezi lázeň a materiál při určité teplotě pro jednotlivé násadní koncentrace. Tyto závislosti přibližně popisují mechanismus barvení. Rozeznáváme tři základní mechanismy barvení a jim odpovídající typy izoterm - Freundlichova, Langmuirova a Nernstova izoterma. [11]

Iontový mechanismus barvení nejlépe popisuje *Langmuirova sorpční izoterma*. Pro mechanismus barvení vlny kyselými barvivy nebo polyakrylonitrilu kationtovými barvivy je typická výměnná adsorpce barevného protiontu na omezený počet sorpčních míst. Pro tento typ izoterm byl odvozen vztah, který lze psát ve tvaru:

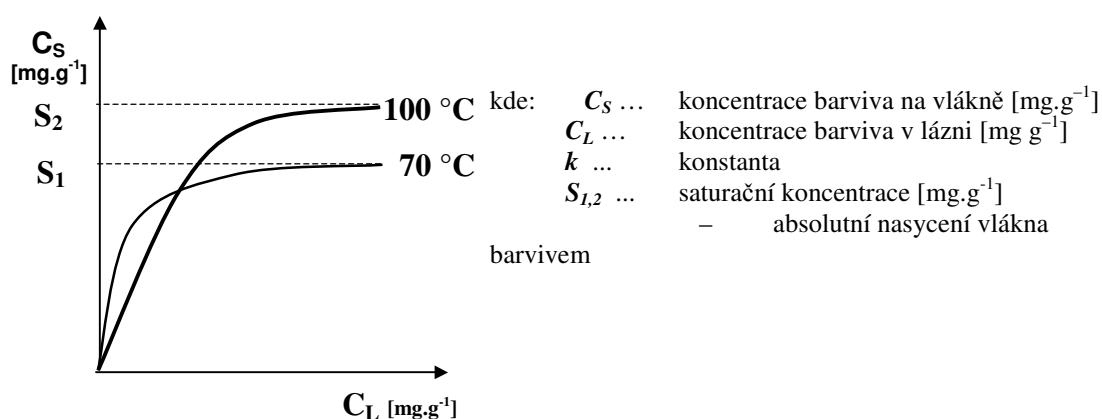
$$C_s = \frac{k \cdot S \cdot C_L}{1 + k \cdot C_L}$$

(6)

⁶ Příjem barviva v rovnováze nazýváme rovnovážnou sorpcí, rovnovážnou koncentrací nebo koncentrací v rovnováze (v rovnovážném stavu)

Veličiny popisující kinetiku barvení:

- **rychlost barvení** – rozeznáváme střední a okamžitou rychlost barvení
- **rychlostní konstanta** – je mírou celkové rychlosti barvení
Čím je větší, tím větší rychlostí barvení proběhlo. Nedává informaci o mechanismu barvení ani o způsobu rozložení barviva v materiálu.
- **poločas barvení** – je doba barvení potřebná k naadsorbování poloviny množství barviva, které bude fixováno na materiálu v rovnováze. Čím je poločas barvení kratší, tím je celková rychlost barvení vyšší. [32]



Obr. 2.27: Grafické znázornění Langmuirovy izotermy [32]

BAREVNOST TEXTILIE

STANOVENÍ KONCENTRACE BARVIVA NA VLÁKNĚ

Stanovení koncentrace barviva na vlákne patří k základním operacím koloristické práce. Jeho realizace je možná dvěma kolorimetrickými metodami:

- měřením absorbance zbytkových lázní nebo roztoků strženého barviva z obarvené textilie
- měřením remise obarveného materiálu

MĚŘENÍ ABSORBANCE

Absorbance A (dříve tzv. extinkce) je účelná poměrná veličina, která je přímo úměrná koncentraci barviva c v roztoku. To však platí za předpokladu, že se jedná o "pravý" roztok, tj. roztok monomolekulární a dostatečně zředěný takovým způsobem, že se molekuly, resp. ionty barviva vzájemně neovlivňují.

Pro získání barevného roztoku existují dva způsoby: stanovení zbylého barviva v barvicí lázni po

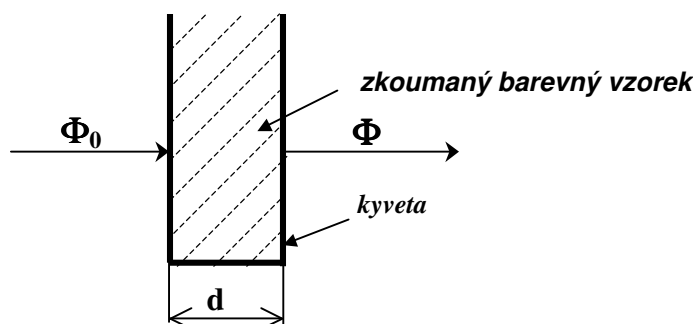
1. nepřímá metoda – ukončení

barvicího procesu

2. přímá metoda – roztoku

– převedení barviva fixovaného na vlákne do

K měření absorbance se používá absorpční spektrofotometr, pomocí kterého lze při průchodu monochromatického světla o vstupní intenzitě Φ_0 barevným roztokem tloušťky d určit intenzitu prošlého záření Φ (za podmínky $\Phi < \Phi_0$).



Obr. 2.28: Princip spektrofotometrického stanovení koncentrace barviva na vlákne

Vztahy mezi uvedenými veličinami popisuje Lambert – Beerův zákon [25]:

$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

A ...absorbance [-]

ε ...absorbanční koeficient molární [$\text{g}^{-1} \cdot \text{l}$]

c ... koncentrace barviva v roztoku [$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$]

(7)

Vztah platí za předpokladu konstantních podmínek (teplota, složení, vlnová délka světelného toku). Zářivá energie, která se absorbuje, musí přecházet v energii tepelnou a nesmí se uplatňovat index lomu.

Lambert-Beerův zákon lze použít pouze v určitém intervalu absorbancí resp. koncentrací. V tomto intervalu má Lambert-Beerův zákon přímkový průběh. Grafické znázornění nazýváme kalibrační přímka. Není-li v roztoku přítomna kromě barviva žádná další látka absorbující záření, prochází kalibrační křivka počátkem, absorbuje-li rozpouštědlo, pak kalibrační křivka protíná osu absorbance v bodě A_0 a je definována vztahem [25]:

$$A = A_0 + \varepsilon \cdot c \cdot l$$

(8)

Při překročení určité koncentrační hranice se projevují odchylky od lineárního průběhu. Z tohoto důvodu se doporučuje pracovat při spektrofotometrickém stanovení koncentrace v rozmezí absorbancí od 0,1 do 0,7. Zjištění vyšších hodnot absorbancí vyžadují zředění roztoku. Při naměření nízkých hodnot je vhodné použít kvety s delší dráhou světla, nebo roztok zkoncentrovat.

Každé barvivo absorbuje světlo v závislosti na své vlnové délce – v některých vlnových délkách je absorpce světla větší než v jiných. Se změnou vlnové délky použitého světla se změní nejen absorbance A , ale i absorpční koeficient. [11]

Maximální citlivosti a tedy i přesnosti koloristického měření je dosaženo pouze při měření absorbance v absorpčním maximu - λ_{max} .

REMISE

Remise je schopnost barevného materiálu odrážet světlo, které je v určitém spektrálním složení vnímáno lidským okem jako konečná barva textilie. Na remisi se podílí podstatnou měrou barvivo upevněné na vlákne a jen nepatrnou měrou vlákno samotné. Bílá textilie odráží téměř veškeré světlo, které na ni dopadá, černá textilie většinu absorbuje.

V současné době jsme schopni objektivně změřit remisi materiálu pomocí spektrofotometru. Udává se buď v jednotkách nebo v procentech. Pro každou vlnovou délku lze změřit hodnotu remise dopadajícího záření a z těchto údajů získat remisní křivku. Pomocí remisních hodnot a remisní křivky je možné porovnávat dosažená vybarvení, určovat koncentraci barviva na vlákne a vypočítávat barvicí receptury.

KUBELKA-MUNKOVA FUNKCE

Pro výpočet koncentrace barviva na vlákně z remisní křivky bylo podstatné nalézt a zformulovat závislost mezi remisí barevného materiálu a koncentrací barviva na textilním vlákně. [25] Tento vztah popisuje tzv. Kubelka–Munkova funkce, jejíž odvození bylo uvedeno v pracích [45][46].

Sytost vybarvení daná intenzitou resp. silou odstínu⁷, která se objektivně vyjadřuje jako tzv. ***K/S-hodnota*** z Kubelka-Munkovy rovnice (9) a určuje se ze stupně remise ***R*** [-] nebo procento remise ***R*** [%] při vlnové délce odpovídající maximální absorpci světla - λ_{max} . Od zjištěné K/S-hodnoty nutno ovšem odečíst K/S-hodnotu neobarvené textilie $-(K/S)_0$, zjištěnou z remise R_0 .

U naprosté většiny reálných barviv jsou K/S-hodnoty přímo úměrné koncentraci barviva ve vlákně C_s od nejsvětlejších do středně sytých odstínů.

$$\left(\frac{K}{S}\right) - \left(\frac{K}{S}\right)_0 = \frac{(100 - R)^2}{2R} - \frac{(100 - R_0)^2}{2R_0} = k \cdot C_s$$

(9)

kde:	<i>K</i> ...	absorpční koeficient – vyjadřuje selektivní absorpci světla barvivem
	<i>S</i> ...	rozptylový koeficient – vyjadřuje vlastnosti vlákna (substrátu)
	<i>R</i> ...	procento remise [%]
	R_0 ...	koeficient označující hodnoty neobarvené textilie
	<i>k</i> ...	konstanta - určuje se empiricky pro každou kombinaci barvivo-substrát
	<i>C_s</i> ...	koncentrace barviva ve vlákně

Absorpční

koeficient K je dán „barevností“ – spektrálními charakteristikami barviva, které však mohou být ovlivněny vazbou barviva s vláknem

Rozptylový koeficient S popisuje nebarevnou reflexi, ovlivněnou hl. geometrickými a fyzikálními specifiky substrátu. Mezi tato specifika jsou zahrnuty index lomu světla na rozhraní makromolekula – vzduch, jemnost a probarvení vláken, tvar průřezu a hladkost jejich povrchu, obsah matovacího prostředku, ale i velikost a geometrie barevných částic eventuálně další.

Změna rozptylového koeficientu ***S*** se projevuje změnou intenzity odstínu při stejné koncentraci barviva ve vlákně. Zvětšováním koeficientu ***S*** intenzita odstínu klesá, s jeho poklesem intenzita odstínu stoupá.

Tato skutečnost je právě podstatou četných závažných koloristických anomálií.

FYZIKÁLNÍ A GEOMETRICKÉ VLIVY NA BAREVNOST TEXTILIE

U přírodních vláken stejného druhu běžně kolísají vlastnosti vláken. Zvláště strukturní rozdílnosti (polymerační stupeň, orientace, krystalinita, morfologické rozdílnosti a příměsi anomálních vláken). způsobují různou barvitelnost a s tím související neegality. Mnohé projevy nestejnorodosti lze vhodným způsobem potlačit

⁷ Sytost vybarvení je dána odstínem, sytostí a jasnem.

(výběrem barviv, speciálními egalizačními prostředky, zařazením určité předúpravy aj.), úplné využití těchto možností je však technologicky omezeno.

U materiálu stejných vlastností je předpokladem egálního vybarvení dosažení úplného probarvení (stejná koncentrace barviva ve hmotě všech vláken). Méně kvalitní materiál, u kterého nepravidelně kolísají geometrické vlastnosti vláken, není možné egálně vybarvit. Různě tvarově i fyzikálně predisponovaná vlákna se projevují různou intenzitou odstínu – tj. odlišnými remisemi.

Pro objasnění působení těchto vlivů lze vyjít z představy kompaktní vrstvy průsvitných vláken, kterými procházejí světelné paprsky. Část světelné energie je postupně předávána molekulám barviva (selektivní absorpcí podle vlnové délky). [47],

VLIV JEMNOSTI VLÁKEN

Jemnost vláken je podle normy nazývána *délkovou hmotností*, definovanou poměrem mezi hmotností a délkou. Jemnost 1 tex znamená, že 1 km délkové textilie má hmotnost 1 g.

$$T_{tex} = \frac{m}{l} = \frac{s \cdot l \cdot \rho}{l} = s \cdot \rho$$

(10)

kde: $m \dots$	hmotnost vlákna [kg]	
	$l \dots$	délka
vlákna	[m]	
	$s \dots$	plocha
příčného řezu	[m ²]	
	$\rho \dots$	měrná

Ze vztahu vyplývá, že jemnost vláken nezávisí pouze na jeho geometrických vlastnostech, ale i na jeho měrné hmotnosti. Podle Neckáře je tedy přesnější posuzovat jemnost prostřednictvím plochy příčného řezu nebo ekvivalentním průměrem (viz dále). [48] V mezinárodní soustavě fyzikálních jednotek je jednotkou jemnosti 1 Mtex. (1 Mtex = 1 kg·m⁻¹).

V praxi se však častěji používá jednotka tex (1 tex = 1 g·km⁻¹). [49]

Další jednotky: **Hmotnostní** - titr Denier – používá se pro označování jemnosti hedvábí

Délkové – číslo metrické (dříve používané)

číslo anglické vlny

(č_{av}), číslo anglické bavlny (č_{ab}).[33]

Průměr vlákna

U vlákna kruhového průřezu je definována jemnost

velikostí jeho průměru d [m].

$$d = \sqrt{\frac{4s}{\pi}} = \sqrt{\frac{4T_{tex}}{\pi\rho}}$$

(11)

$$T_{tex} = \frac{\pi d^2 \rho}{4}$$

(12)

Průměr vlákna d může být z rovnice (8) přepočten i pro vlákno s nekruhovým průřezem, poté hovoříme o *ekvivalentním průměru vláken*.

Měření jemnosti vláken

Jemnost (délkovou hmotnost) lze stanovit několika metodami.[3]

- výpočtem z průměru (tloušťky) vlákna u vláken kruhového průřezu
- výpočtem z plochy průřezu
- metodou gravimetrickou
- metodou rezonanční
- metodou pneumatickou

Metoda výpočtu z průměru vlákna

Tato mikroskopická metoda stanovení tloušťky vlákna je použitelná pro výpočet jemnosti u vláken kruhového průřezu (polyester, polyamid, vlna).[35]. Průměr vlákna se stanoví měřením preparátu podélného pohledu vlákna pod projekčním mikroskopem, zvaným též lanametr.

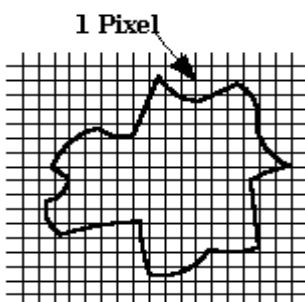
Obraz preparátu na tomto mikroskopu je promítán na matnici, která je opatřena otočnou pravoúhlou škálou. Aby bylo možné odečtené délky přepočítat na skutečnou velikost vláken v preparátu je zapotřebí systém před měřením zkalibrovat. Ke kalibraci se používá mikrometrické měřítko. Při těchto měřeních je žádoucí, aby bylo každé vlákno proměřováno pouze jedenkrát. Preparát je proto připravován z ústřížků vláken dlouhých cca 2 mm. Pro optimální přesnost je třeba proměřit alespoň 500 vláken.

Mikroskopické stanovení plochy průřezu vláken

Tato metoda se používá pro vlákna, která nemají kruhový průřez. Je nutné zhotovit řezy vláken. Preparát je poté pozorován pod mikroskopem, plocha průřezu je stanovena kreslícím zařízením na mikroskopu nebo pomocí fotografie. Pro potřeby stanovení kalibrace je nutné při stejném zvětšení nakreslit nebo vyfotografovat spolu s průřezem vláken i mikrometrické měřítko. Plocha průřezu se stanovuje planimetricky nebo přímým přepočtem v systému obrazové analýzy.

Metoda stanovení velikosti průřezu pomocí obrazové analýzy

Obrazová analýza je systém využívající pro zpracování obrazu výpočetní techniku. Do systému obrazové analýzy můžeme vstupovat buď přímo z mikroskopu nebo z fotografie. Obraz v systému je zobrazován pomocí obrazových elementů, tzv. pixelů. Systém je nutno zkalibrovat sejmutím obrazu známé velikosti, čímž pixelům přiřadíme skutečnou hodnotu velikosti strany a plochy. Systém obrazové analýzy přepočítává velikosti obrazů automaticky a zároveň je statisticky zpracovává. (více v kap. 0)



Obr. 2.29: Plocha průřezu vlákna v obrazových elementech [34]

Gravimetrická metoda stanovení jemnosti vláken

Princip gravimetrické metody[37] spočívá v přesném odměření délky vlákna a jeho zvážení. Ze snopku vláken se odřezává přesně stanovená délka, odříznutý snopek se přesně zváží a poté se v odříznutém snopku spočítá počet vláken. Metoda klade vysoké nároky na přesnost a citlivost přístrojů, na klimatizaci prostředí a trpělivost obsluhy.[34]

Rezonanční (vibroskopické) metody stanovení jemnosti vláken

Metody rezonanční jsou založeny na stanovení frekvence (příp. délky vlny) kmitající struny, která je závislá na délce kmitající struny (vlákna), její hmotnosti a předpětí. Na principu rezonance je pracuje přístroj **VIBROSKOP**. Měření na tomto přístroji probíhá po upnutí předepnutého vlákna do horní čelisti tak, že posunem dolní čelisti spojené se snímačem kmitů se hledá uzlový bod kmitajícího vlákna (tj. maximální rozkmit vlákna). [37]

Tato metoda má mnohé výhody (snadná obsluha, nedestruktivní zkouška). Výsledek měření je vyjádřen přímo v [dtex].

Pneumatické metody měření jemnosti vláken

Pneumatické metody[36] jsou založeny na stanovení odporu vločky vláken ve tvaru ucpávky proti pronikání vzduchu. Původně si jejich konstrukci vyžádala potřeba rychlého a přesného stanovení jemnosti bavlny. Výsledek měření zahrnuje vliv jemnosti vláken, povrchové struktury a průřezu vláken.

Prostup vzduchu vlákenou ucpávkou závisí na velikosti pórů mezi vlákny, které jsou dány jemností (délkovou hmotností) vláken. Mezi jemností vláken, množstvím prošlého vzduchu a poklesem tlaku za vlákenou ucpávkou při konstantním objemu vzduchu existuje vztah - viz [34]

Přístroje pro tato měření jsou dvojího typu. Pro testování bavlny se používá přístroj **MICRONAIRE** a pro vlnu přístroj **WIRA**. Při měření je nutno zachovat konstantní hmotnost vzorku (vločky vláken) spolu s konstantním objemem průtoku vzduchu či s konstantním poklesem tlaku. Pak lze stupnici měřicího přístroje cejchovat přímo v jednotkách jemnosti. Pro bavlnu jsou přístroje cejchovány v jednotkách micronaire, přístroje pro měření vlny [36] bývají cejchovány v [dtex].

Metoda podává o jemnosti vláken rychlé a přesné informace.

Děje při kontaktu paprsku světla s povrchem vlákna

Při kontaktu paprsku s povrchy vláken se mění dráha paprsků. Projevuje se zde lom a odraz světla. Po určitém počtu odrazů a lomů (při prostupu „dovnitř“ vlákna i ven) statisticky nastane situace, kdy je paprsek odražen směrem ven z textilie zpět k pozorovateli. Paprsek světla může projít jen určitým průměrným konstantním počtem vláken, který je dán vlastnostmi polymeru vláken (obzvláště indexem lomu) a textilní strukturou. Při lomu a odrazu na jednom vlákně hraje roli pouze tvar průřezu a povrch vlákna, nikoliv jeho průměr.

Pokud máme materiál jinak stejných vlastností, lze odvodit následující:

- U vláken s menším průměrem je pro dosažení stejného „odrazového resp.rozptylového efektu“ potřeba menší množství materiálu než je tomu v případě vláken hrubých.

- Při stejné navážce a koncentraci barviva v materiálu se jemnější vlákna musí jevit světlejší, protože se k molekulám barviva uvnitř vlákna dostává menší množství světla. Větší část se odráží zpět tzv. nebarevnou reflexí.

Tuto nepřímou závislost relativního rozptylového koeficientu S_{REL} na odmocnině jemnosti vláken $[tex]$ formulovali Akar a East:

$$S_{REL} = a + b \cdot T_{tex}^{-1/2}$$

kde: a ... konstanta charakterizující rozptyl uvnitř vlákna
 b ... konstanta závislejší na charakteru povrchu
 T_{tex} ... jemnost vláken $[tex]$

(13)

Za předpokladu, že oba druhy vláken obsahují barvivo ve stejné koncentraci, mají dokonale kruhový průřez a zcela stejné všechny ostatní vlastnosti, platí následující přímá závislost (9) mezi intenzitou odstínu (uvažujeme jako K/S -hodnotu) hrubších a jemnějších vláken a odpovídajícími průměry d , případně jemnostmi vláken $[tex]$. Dále je poměr intenzit (K/S) nepřímo úměrný i měrným povrchům vlákna $P [m^2 \cdot kg^{-1}]$.⁸

$$\frac{(K/S)_1}{(K/S)_2} = \sqrt{\frac{tex_1}{tex_2}} = \frac{d_1}{d_2} = \frac{P_2}{P_1}$$

(14)

Vzhledem k tomu, že v reálných případech nelze zajistit zcela stejné ostatní vlastnosti vláken, má vztah (14) pouze přibližnou platnost.

Při barvení se u jemnějších vláken dosahuje nižšího vytažení barvicích lázní, proto se barví na srovnatelný odstín ve vyšším % vybarvení. Dosahuje se odlišného stupně probarvení – jemné vlákno je probarveno lépe.

VLIV TVARU PRŮŘEZU VLÁKNA

Tvar příčného řezu je dán plochou s , obvodem vlákna p . Pro klasifikaci průřezu vlákna lze použít tvarový faktor q ⁹, který charakterizuje odlišnost průřezu vlákna od kruhu:

U kruhového průřezu vlákna platí $\frac{p}{\pi d} = 1$ v ostatních případech je $\frac{p}{\pi d} > 1$.

$$q = \frac{p}{\pi d} - 1$$

kde p ... je obvod příčného řezu vlákna $[m]$
 d ... je průměr vlákna o stejné ploše průřezu,
s kruhovým průřezem $[m]$

⁸ Ve vzorci 14 jsou charakteristiky hrubých vláken označovány dolním indexem 1. a vlastnosti jemných vláken dolním indexem 2

⁹ Definici tvarového průřezu uvedla K. Malinovská v publikaci *Práce Inst. Wlok.*, 29, Lodž 1979

(15)

Vlna má eliptický až kruhový průřez a tvarový faktor 0,2. U vlny platí, že čím je vlákno jemnější, tím více se blíží kruhovému tvaru. Tloušťka vlákna však není po celé délce stejná. Relativní rozptylový koeficient vzrůstá s přechodem ke složitějším profilům vláken (při stejné ploše řezu) – tedy „povrchově členitější“ vlákna se budou jevit světlejší.

VLIV INDEXU LOMU SVĚTLA NA ROZHRAŇÍ VLÁKNO – OKOLÍ

Při dopadu světla na povrch vlákna dochází k částečnému odrazu paprsků zpět do okolí (nejčastěji vzduch) a zbytek světla pronikání do nitra obarveného vlákna, kde může dojít k selektivní absorpci světla. O tom, zda dojde k odrazu či k průniku světla do vlákna rozhoduje úhel dopadu a index lomu¹⁰. [47]

Hodnoty jsou dány chemickým složením polymeru a jeho nadmolekulární strukturou. Index lomu je závislé na vlnové délce světla a mírně se s ní mění

Index lomu světla na rozhraní vlákno – okolí lze popsat vztahem:

Obecně platí: větší úhel dopadu světla, větší část světla se odrazí
větší index lomu světla na rozhraní, větší část světla se odrazí méně světla proniká do vlákna – vybarvení se jeví světlejší.

¹⁰ Index lomu světla na rozhraní vlny – vzduch činí $n = 1,55$ ($n_{\text{vody}} = 1,33$; $n_{\text{vzduchu}} = 1$) [65]

VLIV RADIÁLNÍ DISTRIBUCE BARVIVA V ELEMENTÁRNÍM VLÁKNU

Radiální distribuce (neboli koncentrační profil) barviva ve vláknech vypovídá o kvalitě vybarvení. Závisí zvláště na difúzi barviva do nitra vlákna a jejich podmínkách (na době difúze, na okrajových a počátečních podmínkách procesu a typu difúze, zda se jedná o difúzi Fickovskou nebo zda je difúzní koeficient závislý na koncentraci).

Při hodnocení kvality vybarvení textilních materiálů je třeba přihlídnout k rozložení barviva ve hmotě textilního vlákna. Koncentrační gradient barviva v radiálním směru ve vláknech ovlivňuje stálosti a zejména výslednou optickou sytost vybarvení. [51][52]

Při dopadu světla na vlákno může, světlo proniknout jen do určité oblasti vlákna, jejíž velikost je dána indexem lomu světla ve vláknech. Z Fresnelovy funkce lze pro kruhové vlákno o indexu lomu ($n = 1,5$) vypočítat. [53] Povrchové vrstvy vlákna méně opticky využity, než jádro vlákna. Stejněměrnost probarvení vláken zvyšuje optické využití barviv.

Typy koncentračních profilů

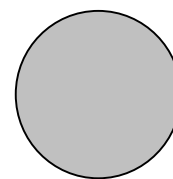
Z hlediska koncentračního profilu může být vybarvení jádrové nebo prstencové.[50], [54]

Jádrové vybarvení je z hlediska stálostního a remisního ideální koncentrační profil. Vlákno je homogenně probarveno, barvivo je rovnoměrně rozmístěno v celém průřezu vlákna. Barvivo je opticky zcela využito. K tomuto stavu se snažíme přiblížit u většiny provozních barvicích postupů.

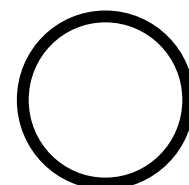
Prstencové vybarvení je z hlediska homogenity vybarvení nepříznivý koncentrační profil, typické pro počátek sorpce barviva do vlákna. Barvivo je dislokováno v povrchových vrstvách vlákna, je opticky využito pouze z 60 %.[54]

Toto vybarvení je typické pro barviva s vyšší afinitou k vláknu a nízkým difúzním koeficientem. Při barvení vláken s vysokou saturační hodnotou absorbuje barvivo z lázně pouze povrchová vrstva vlákna, dochází k rychlému vyčerpání lázně.

Pro dosažení výhodnějšího koncentračního profilu je třeba barvit velmi dlouho.[50] Vyrovnáváním radiálního koncentračního gradientu barviva ve vláknech lze téměř vždy dosáhnout zesílení odstínu a případně i difference v barevnosti, které jsou způsobené rozdílnými vlastnostmi barviv obsažených v kombinaci.



Obr.2.30: Jádrové



a prstencové
vybarvení [50]

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

CÍL

Cílem této práce bylo obarvit definované vlněné materiály lišící se jemností, sledovat vytažení barviva z lázně a barevnost výsledných vybarvení. Na základě výsledků experimentu pak u jednotlivých materiálů stanovit aktivační energii a sledovat jemnost vláken jako faktor ovlivňující změnu velikosti aktivační energie.

Druhá část práce je zaměřena na sledování vlivu egalizačního textilního pomocného přípravku Syntegal V 7 konc. na kinetiku barvení a celkovou egalitu a egalitu jednotlivých vláken – tzv. mikroegalitu.

BARVENÍ VLNĚNÝCH VLÁKEN

Pilířem celého experimentu bylo právě barvení vlny. Základním úkolem této práce bylo obarvit vlněné materiály různé jemnosti, na kterých lze sledovat vliv jemnosti vláken na jejich barvitelnost a barevnost. K barvení bylo zvoleno po jednom zástupci ze dvou rozdílných skupin kyselých barviv, a to silně kyselých a slabě kyselých barviv.

V níže uvedených podkapitolách jsou uvedeny podmínky a postupy jednotlivých částí experimentu. Záznamy o experimentu jsou vedeny se zřetelem na jejich reprodukovatelnost.

POUŽITÝ MATERIÁL

K experimentům bylo použito 8 druhů vlny nespécifikovaného původu, lišících se průměry vláken. Vlněný materiál byl dodán ve formě česance, spolu s podrobným statisticky zpracovaným popisem distribuce jemností (viz příloha 1). Pro přehlednost budou dále označovány velkými písmeny arabské abecedy (druh vlny A-H).

Tab. 3.1: Přehled a vyjádření jemnosti použitého materiálu

druh vlny	popis vlny	průměr [μm]	jemnost [dtex]	Bradfordova stupnice	evropské značení
A	extra supra jemná merino	17,0	2,97	80's	AAAA
B	supra jemná merino	19,3	3,83	70's	AAA
C	velmi dobrá merino	20,5	4,32	64's	AA
D	obyčejná merino	23,8	5,82	60's	A
E	poměrně jemná crossbred	29,7	9,07	50's	B2
F	dobrá střední crossbred	32,5	10,86	48's	C2
G	střední crossbred	34,0	11,89	46's	C3
H	hrubá crossbred	37,1	14,15	44's	D1

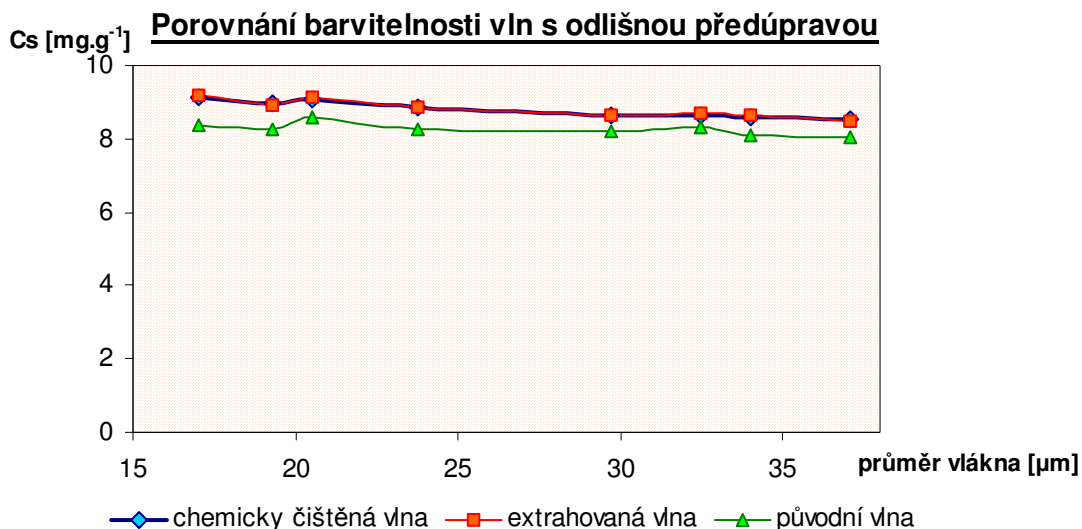
PŘEDÚPRAVA VLNY

Na začátku experimentu byly provedeny pokusy zaměřené na porovnání barvitelnosti vlny vyprané v chemické čistírně a vlny předupravené v laboratoři.

Vlna v chemické čistírně byl vlněný tuk odstraněn 2 cykly chemického čistění v perchlorethylenu. V laboratoři prošla vlna 8 cykly extrakce tuku v Soxletově přístroji. Jako rozpouštědlo byl použit chloroform.

Srovnávací barvicí test byl pro porovnání proveden také na nepředupravené vlně. Na Obr 3.1 je uveden výsledek barvicího pokusu.

Z tohoto grafu je patrné, že oba typy předúpravy mají obdobný efekt a pro další pokusy bylo používáno materiálu, který byl předupraven v chemické čistírně.



Obr.3.1: Porovnání barvitelnosti různě předupravených vlněných materiálů. Barveno 1% Egacidovou oranž GG, při teplotě 60°C po dobu 15 minut.

POUŽITÁ BARVIVA A JEJICH CHARAKTERISTIKA

Po barvicí experimenty byl vybrán:

- zástupce z řad silně kyselých barviv – Egacidová oranž GG
- zástupce ze slabě kyselých barviv – Midlonová stálá modř E

Následující podkapitoly jsou věnovány charakteristice obou barviv.

Barvivo je zde popsáno chemickým vzorcem a Color indexem (dále C.I.) spolu se základními informacemi o jeho chemickém složení.

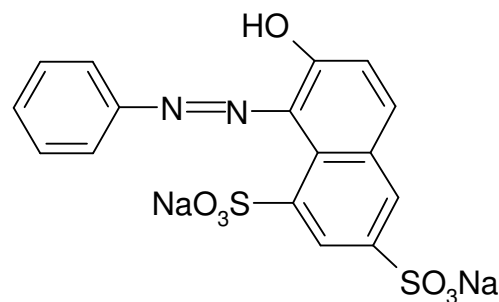
Pro sledování barevnosti bylo zjištěno absorpční maximum obou barviv proměřením barevných roztoků při různých vlnových délkách na spektrofotometru Spektrum 10. Dále je uvedena u každého barviva jeho kalibrační křivka.

EGACIDOVÁ ORANŽ GG**Barvivo**

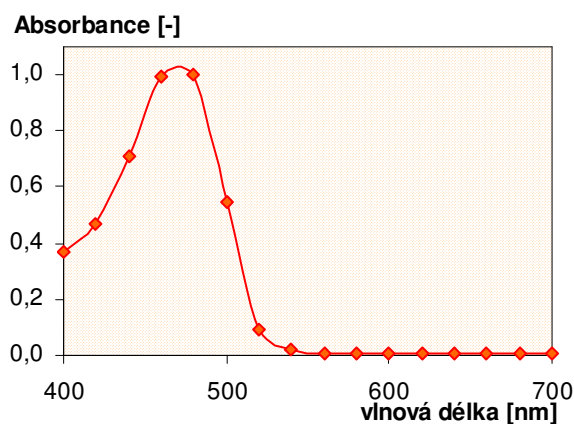
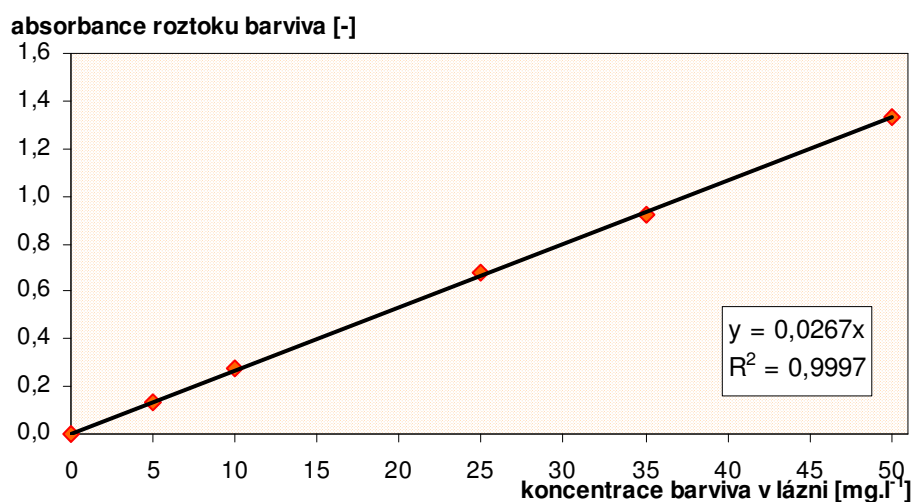
Egacidová oranž GG se řadí mezi aniontová, kyselá barviva, aplikovaná ze silně kyselé lázně (pH=2-3). [59]

Řadí se do

chemické třídy azobarviv. Jedná se o monoazobarvivo, derivát benzen-azonaftalenu, přesněji anilinu a 2-naftol-6, 8-disulfokyseliny (G-kyseliny). [29]

Obr. 3.2: *C.I. ACID ORANGE 10****Absorpční maximum***

Absorpční maximum Egacidové oranže GG odpovídá vlnové délce $\lambda_{\max} = 475 \text{ nm}$ (viz obr.3.3).

Obr. 3.3: *Znázornění absorpčního maxima Egacidové oranže GG pomocí absorbancí, získaných měřením na spektrofotometru v rozsahu vlnových délek 400 – 700 nm****Kalibrační křivka Egacidové oranže GG***

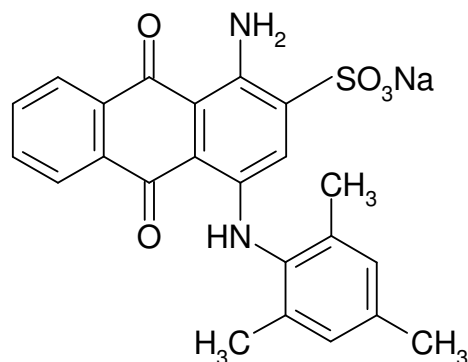
Obr. 3.4:

*Kalibrační křivka odpovídající Egacidové oranži GG
Zvolené koncentrace - 5, 10, 25, 35 a 50 [mg.l⁻¹]*

MIDLONOVÁ STÁLÁ MODŘ E

Toto barvivo se řadí mezi aniontová, slabě kyselá barviva. aplikovaná ze slabě kyselé lázně (pH = 5-6). [59]

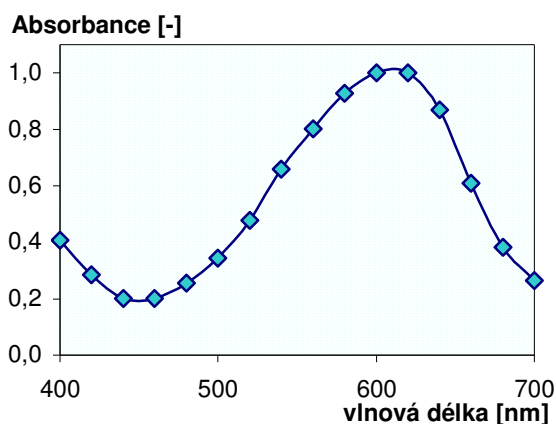
Z chemického hlediska se jedná o derivát antrachinonu, přesněji řečeno o aminoantrachinonové barvivo obsahující v jádru antrachinonu jednu sulfoskupinu. [29]



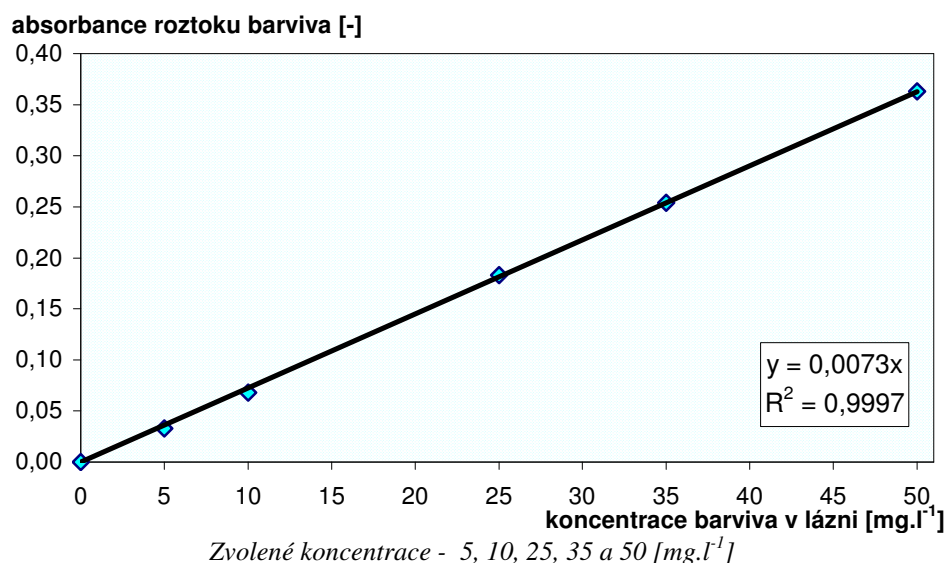
Obr. 3.5: **C. I. ACID BLAU 129** (62058)

Absorpční maximum

Absorpční maximum Midlonové stálé modři E odpovídá vlnové délce $\lambda_{\max} = 600$ nm. (viz obr. 3.6)



Obr. 3.6: Znáznornění absorpčního maxima Midlonové stálé modři E pomocí pomoci absorbancí, získaných měřením na spektrofotometru v rozsahu vlnových délek 400 – 700 nm

Kalibrační křivka Midlonové stálé modře E

POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

kyselina sírová - H_2SO_4 96 %

- úprava hodnoty pH - pro silně kyselé barviva
- zlepšuje vytažení barviva z lázně

kyselina octová – CH_3COOH 60 %

- úprava hodnoty pH - pro slabě kyselé barviva
- zlepšuje vytažení barviva z lázně

síran sodný - Na_2SO_4

- zlepšuje egalizaci
- vyrovnává rozdíly v afinitě u různých druhů vln

Syntegal V 7 konc.

- kvarternizovaný polyglykoléter mastného aminu
- migrační a retardační TPP kationického charakteru
- egalizátor a pomocný přípravek při barvení anionickými barvivy
- zpomaluje natahování barviva na vlákno
- podporuje migraci barviv a jejich uvolňování z vlákna [59]

destilovaná voda

SEZNAM POUŽITÝCH ZAŘÍZENÍ

- Digitální váhy SARTORIUS
- Barvicí aparát LINITESTER
- Absorpční spektrofotometr SPEKTRUM 10
- Remisní spektrofotometr DATACOLOR, typ 3890
- Vodní lázeň GFL, typ 1032
- Systém obrazové analýzy LUCIA G
- přístroj pro naprašování zlata SCD 030
- Rastrovací elektronový mikroskop Vega TS 5130

POSTUP BARVENÍ

Vlněná vlákna byla izotermně obarvena výše uvedenými kyselými barvivy vytahovacím způsobem za snížených teplot. Hodnota pH barvicí lázně byla nastavena kyselinou dle předpisu vzorkovnic odpovídajících danému barvivu. Pro dosažení egálního vybarvení byl použit dle vzorkovnice egalizátor Syntegal V 7 konc.

Barvicí předpis dle vzorkovnic:

- pro silně kyselá barviva [60]

<i>x</i>	%	barviva	<i>x</i>	%	barviva
5	–	10 %	5	–	10 %
		síranu sodného – Na_2SO_4 nebo			síranu sodného – Na_2SO_4 nebo
10	–	20 %	10	–	20 %
		Glauberovy soli - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$			Glauberovy soli - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
2	–	4 %	2	–	4 %
		kyseliny sírové - H_2SO_4 96 %			kyseliny sírové - H_2SO_4 96 %
0,5	–	2 %	0,5	–	2 %
		Syntegalu V20 nebo			Syntegalu V20 nebo

- pro slabě kyselá barviva

Složení barvicí lázně použité v diplomové práci:

- pro Egacidovou oranž GG

- pro Midlonovou stálou modř E

1	%	barviva	1	%	barviva
10	%	Na_2SO_4			
10	%	Na_2SO_4			
3	%	H_2SO_4 96 %			
					3
%		CH_3COOH 60 %			
1	%	Syntegalu V 7 konc.			
			1	%	Syntegalu V 7 konc.

pH barvicí lázně 2-3

pH barvicí lázně 5-6

Barvicí předpis byl použit na délku lázně 1 : 50

Hmotnost materiálu: 1 g

Příprava barvicí lázně

Barvivo bylo rozpuštěno dle postupu uvedeného ve vzorkovnici. Pro maximální eliminaci chyb zanesených lidským faktorem byly při přípravě barvicí lázně dodržovány určité zásady:

- Pro každou složku barvicí lázně byl připraven zásobní roztok.
- Vlněný materiál, barvivo, chemikálie byly navážovány s přesností na $\pm 0,005$ g.
- V průběhu celého experimentu byly používány stejného laboratorního skla, vah, patron, barvicího aparátu a kyvet (o tloušťce 0,998 cm)
- Pro odměření objemů do 30 ml byly používány pipety, od 50 ml odměrné baňky.

- Každá nově zhotovená barvicí lázeň byla patřičně zředěna a proměřena na spektrofotometru. Byla zhotovena nová kalibrační křivka.

Do odměrné baňky bylo nejprve vpraveno částečné množství destilované vody, dané množství kyseliny a síranu sodného. Poté následovalo barvivo a egalizační prostředek. Do požadovaného objemu bylo doplněno destilovanou vodou.

Postup při barvení

Dobře promíchaná barvicí lázeň byla rozlita do nerezových patron, do nichž byl následně vložen rozvolněný vlněný materiál. Po řádném uzavření patron byly vloženy do barvicího aparátu LINITESTER, který byl zahřátý na potřebnou teplotu. Na počátku barvení byly ponechány 2 minuty na zahřátí barvicí lázně na požadovanou teplotu. Barvení probíhalo po dobu uvedenou v tab.3.2.

Tab. 3.2: *Podmínky barvení (teplota a čas)*

Teplota [°C]	Čas [min]		
40°C	5	15	60
60°C	5	15	60
80°C	5	15	60

Zpracování po barvení

Po vyndání z barvicí lázně byl obarvený materiál důkladně propláchnut pod tekoucí studenou vodou. Poté následovalo pozvolné sušení při normální teplotě.

URČENÍ KONCENTRACE BARVIVA NA VLÁKNĚ

Ze zbylých lázní byla určena koncentrace barviva na vlákne proměřením absorbance na absorpčním spektrofotometru.

Pro dosažení přesnosti spektrofotometrických měření byla absorbance proměřována v absorpčním maximu λ_{max} . Ze zjištěných absorbancí bylo spočítáno procento vytažení lázně $\%E$. Toto bylo zjištěno z procenta barviva zbylého v lázni $\%L$ dle těchto vztahů:

$$\%L = \frac{A_z \cdot Z_z}{A_v \cdot Z_v} \cdot 100$$

kde A_z je absorbance zkoušené lázně [-], A_v absorbance výchozí lázně [-]

$$Z_z \text{ zředění zkoušené lázně [-]} \quad Z_v \text{ zředění výchozí lázně [-]} \quad (17)$$

$$\%E = 100 - \%L$$

(18)

Zředění se vypočítá podle vztahu $Z = \frac{V}{v}$

(19)

Pro případ, kdy $Z_z = Z_v$, se procento vytažení lázně $\%E$ vypočítává přímo ze vzorce:

$$\%E = \frac{A_v - A_z}{A_v} \cdot 100$$

(20)

Ze zjištěného $\%E$ lze podle vztahu (16) již jednoduše vyjádřit koncentrace barviva na vlákne C_s [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$]¹¹.

$$C_s = \frac{\%E}{10} \cdot N\%$$

kde: $N\%$...násadní procento barviva [%]

(21)

ANALÝZA VYTAHOVACÍCH KŘIVEK

Rychlostní konstanta K a koncentrace barviva na vlákne v rovnovážném stavu C_∞ (rovnováha mezi barvivem a vláknem) byla stanovena linearizací Vickerstaffovy rovnice (22).

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{K \cdot C_\infty^2} + \frac{1}{C_\infty}$$

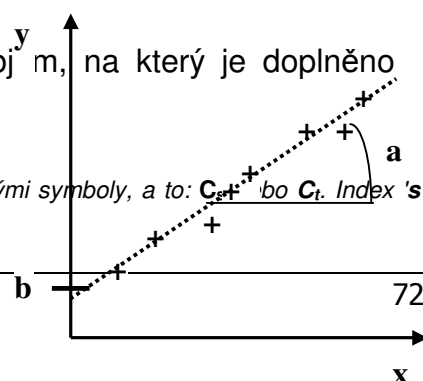
(22)

Tento tvar odpovídá obecné rovnici přímky (viz obr.3.8):

$$y = x \cdot a + b$$

kde v je objem odpipetované lázně [ml] a V obj. m, na který je doplněno slepou lázní v odměrné baňce [ml].

¹¹ Koncentrace barviva na vlákne je označována dvěma identickými symboly, a to: C_s a C_t . Index 's' pochází ze slova substrát a index 't' ze slova textile.



Obr.3.8: Grafické znázornění rovnice

(23)

MĚŘENÍ BAREVNOSTI

Pro získání remisních hodnot byl obarvený i neobarvený vlněný materiál proměřen na remisním spektrofotometru fy. Datacolor při běžném nastavení¹².

Barevnost každého vzorku byla dána průměrem ze tří měření. Jednotlivému proměřenému vzorku tak odpovídá soubor remisních hodnot v rozsahu 400 – 700 nm v intervalu 20nm, z něhož byla pro analýzu barevnosti vzorku použita maximální K/S hodnota. Pro barvivo Egacidová oranž tato hodnota odpovídala vlnové délce 480 nm a pro Midlonovou modř E vlnové délce 620 nm.

¹² Nastavení rem.spektrofotometru:

měřicí plocha: Ø 5 mm / měřicí clona: Ø 5 cm /

eliminace lesku: included / měřicí rozsah:

fluors / UV %: 100 %)

VLIV EGALIZÁTORU PŘI BARVENÍ VLNY

BARVENÍ VLNY BEZ PŘÍTOMNOSTI EGALIZÁTORU

Jedním z cílů této diplomové práce bylo sledování vlivu egalizačního TPP. K pozorování tohoto jevu byl vlněný materiál obarven stejným postupem za stejných podmínek, avšak bez přítomnosti Syntegalu V 7 konc. V této části experimentu bylo použito pouze barvivo Midlonová modř E.

Vliv přítomnosti použitého TPP byl sledován z hlediska kinetiky barvení, barevnosti vybarvení a rovnoměrnosti rozdělení barviva mezi elementární vlákna – „mikroegality vybarvení“.

„MIKROEGALITA VYBARVENÍ“

Cílem této části diplomové práce bylo sledování a stanovení rovnoměrnosti rozdělení barviva mezi jednotlivá vlákna. Pro tento jev byl zaveden pojem „mikroegality vybarvení“.

Vzhledem k časové náročnosti této analýzy byla pro sledování „mikroegality“ vybrána vlákna, u kterých byly předpokládány značné rozdíly v egalitě. Rozdělení barviva mezi jednotlivá vlákna byla sledována pomocí optické analýzy podélných pohledů elementárních vláken.

POUŽITÝ MATERIÁL – PŘÍPRAVA PREPARÁTŮ

K analýze byla použita vlna všech 8 jemností, a to materiál obarvený slabě kyselým barvivem izotermně při 80°C po dobu 5 minut a 60 minut s přítomností 1% Syntegalu V 7 a barvicím postupem bez přítomnosti Syntegalu V 7.

POUŽITÉ ZAŘÍZENÍ

- Instrumenty pro přípravu mikroskopických preparátů (podložní a krycí sklíčka, nůžky, pinzeta, jehla, imersní kapalina - glycerin)
- Světelný mikroskop LIIOOA s objektivem 40x
- Projektiv – Canon conversion lens adapter LA – DC58B
- digitální fotoaparát Canon Power Shot G 3 (4.0 MEGA PIXEL)
- PC program REMOTE CAPTURE (verze 2.6.0.14)
- obrazový analyzátor LUCIA G od firmy Laboratory Imaging (verze 4.61)

ANALÝZA MIKROEGALITY POMOCÍ OBRAZOVÉ ANALÝZY

Sledování mikroegality vybarvení bylo provedeno pomocí obrazové analýzy LUCIA G - Version 4.61.

LUCIA je systém obrazové analýzy určený ke sledování, snímání, archivaci a ručnímu nebo automatizovanému měření preparátů. [62]

Pro cíl této diplomové práce je rozhodující fakt, že tento systém umožňuje objektivní sledování barevných změn a intenzity zvolené barevné složky. Informace o barevnosti jednotlivých obrazových bodů (pixelů) pak poskytuje v souřadnicích RGB. [61]

Princip obrazové analýzy:

Podstatou systému Lucia G (Laboratory Universal Computing Image Analysis) je zpracování a vyhodnocení barevného obrazu na základě matematické morfologie. Princip této matematické disciplíny a aplikace v programu Lucia G spočívá v chápání analyzovaného objektu jako množiny bodů. Systém Lucia G používá na zobrazení obrazu při maximálním efektivním rozlišení 1232 x 972 pixelů.

Aktivní verze LUCIA je software, který podporuje živé snímání a pracuje s kamerou. Pasivní verze LUCIA je software, který pracuje s již sejmутými obrázky resp. je vhodný k digitálním fotoaparátům a skenerům. [62]

Systém nejčastěji tvoří optický přístroj (mikroskop, stereomikroskop resp. makrooptika), dále kamera nebo digitální fotoaparát, nezbytný počítač a softwarové vybavení, které umožňuje snímat obrazový signál z předlohy (mikroskopického preparátu) a získaný kvalitní digitalizovaný obraz zobrazit na monitoru. K digitalizaci se používá mikroskop propojený s digitální kamerou nebo s digitálním fotoaparátem. Obraz je v nekomprimované podobě uložen v počítači, dále upravován a hodnocen. [61], [62]

Zásadním prvkem analýzy obrazu je tzv. segmentace (prahování), při které jsou v obraze označeny objekty určené k hodnocení, a poté měřeny a stanoveny požadované vlastnosti objektů.

Naměřená data lze exportovat například do programu Word nebo Excel k dalšímu zpracování. [63]

MĚŘENÍ MIKROEGALITY

PŘÍPRAVA PŘED MĚŘENÍM

Svazek vlněných vláken byl uhlazen, sestříhnut na délku 2 - 4 mm a vložen na podložní sklíčko s imersní kapalinou (glycerinem) a přikryt krycím sklíčkem. Takto zhotovený preparát je připraven k umístění na posuvný stolek mikroskopu.

Pro sestavení systému pro počítačovou analýzu obrazu bylo třeba napojit do výstupu světelného mikroskopu fotografický přístroj. Do trinokulárního tubusu byl vložen projektiv, zastupující při mikrofotografii okulár. Na projektiv byl připevněn digitální fotoaparát propojený s počítačem.

Při seřízení mikroskopu bylo nastaveno reprodukovatelné osvětlení vzorku. Pro dosažení co nejpřesnějších výsledků byl použit objektiv o zvětšení $Z = 40$.

Systém obrazové analýzy byl okalibrován při zvětšení, které se bude používat pro měření.

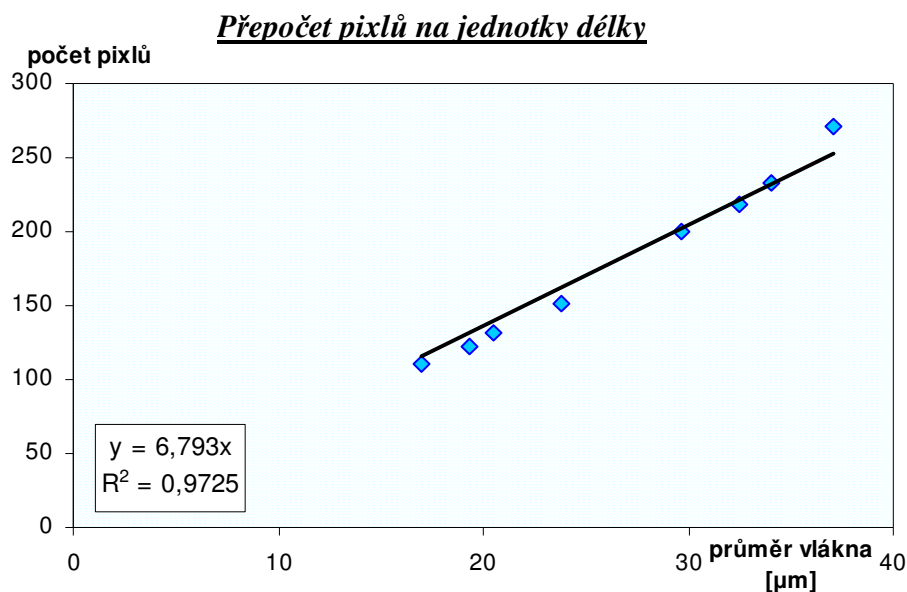
ZJIŠTĚNÍ POUŽITÉHO MĚŘÍTKA

Při měření mikroegality vláken lze předpokládat, že barevnost elementárního vlákna bude záviset nejen na jeho koncentraci barviva, ale i na jeho průměru. Obrazová analýza Lucia G při zvoleném způsobu měření intenzity neposkytuje informace o vzdálenosti měřeného úseku v jednotkách délky, uvádí počty pixlů. Na základě předpokladu, že počet pixlů odpovídá průměru vlákna pro daný druh vln, je možné provést přepočty pixlů na jednotky délky.

Při zjišťování měřítka odpovídajícímu nastavení měřicího systému se vycházelo z průměrných hodnot průměrů vláken skupin vln A – H (viz tab.3.3 a obr.3.9 - hodnoty vynesené na ose x). U všech proměřených vláken v rámci daných skupin byly vytvořeny průměry počtu pixlů (viz tab.3.3 a obr.3.9 – hodnoty vynesené na ose y). Z regresní rovnice pocházející nulovým počátkem vyplývá, že při použitém zvětšení 1 μm odpovídá 6,8 pixlů.

Tab. 3.3: Data pro přepočty pixlů na jednotky délky [μm]

Průměr vlákna [μm]	17	19,3	20,5	23,8	29,7	32,5	34	37,1
počet pixlů	110	123	131	151	200	219	233	271



Obr. 3.9: Grafické vyjádření přepočtu pixlů na jednotky délky

POSTUP MĚŘENÍ

Analýza obrazu pomocí systému Lucia G probíhá podle schématu:

SNÍMÁNÍ OBRAZU □ TRANSFORMACE OBRAZU □ SEGMENTACE □ MĚŘENÍ □ EXPORT DAT

Po snímání je obraz převeden do digitální formy a dochází k analýze obrazu v užším slova smyslu. Při analýze je možné provést transformace (úpravy) obrazu, dále identifikace objektů či textur neboli segmentace a nakonec kvantifikace do omezeného množství dat a měření. [61]

Tímto způsobem je získán soubor reprodukovatelných a reprezentativních dat, které lze dále zpracovávat.

Snímání obrazu - nastavení parametrů

Preparát na podložním sklíčku byl upnut do vodiče objektu na stolku preparátu. Následně po nalezení vhodného předmětu pozorování byla optická soustava mikroskopu zaostřena na okraj vlákna. Po tomto kroku bylo světlo přeměřováno do fotografického aparátu a zvolený objekt bylo zaostřeno znovu na monitoru počítače. Kliknutím myši bylo vybrané vlákno vyfotografováno (sejmuto) a vytvořena jeho digitální mikrofotografie, uložená jako datový soubor v paměti ROM.

Transformace obrazu

Vyfocené objekty nebylo třeba žádným způsobem transformovat.

Způsob segmentace a měření

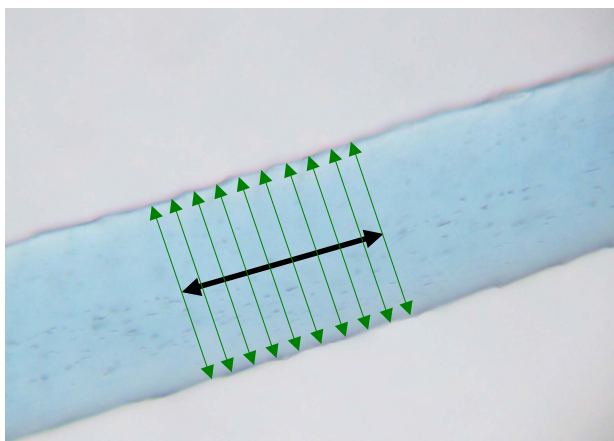
Z nabídky softwaru LUCIA G byla nejprve zvolena funkce *délka*, kterou byl zjišťován průměr vláken. Každé vlákno bylo nejprve proměřeno kolmo ke své ose.

Bylo provedeno 10 měření (znázorněné zelenými šipkami na obr. 3.10).

Poté byla z nabídky vybrána funkce **měření profilů**. Při segmentaci bylo označeno minimálně 200 obrazových bodů ležících na přímce procházející středem vlákna – v úseku, kde bylo předtím provedeno měření průměru vlákna (viz černá šipka na obr. 3.10). Po přepočtu pixelů na jednotky délky lze konstatovat, že u každého vlákna byl proměřen úsek o velikosti 30 μm .

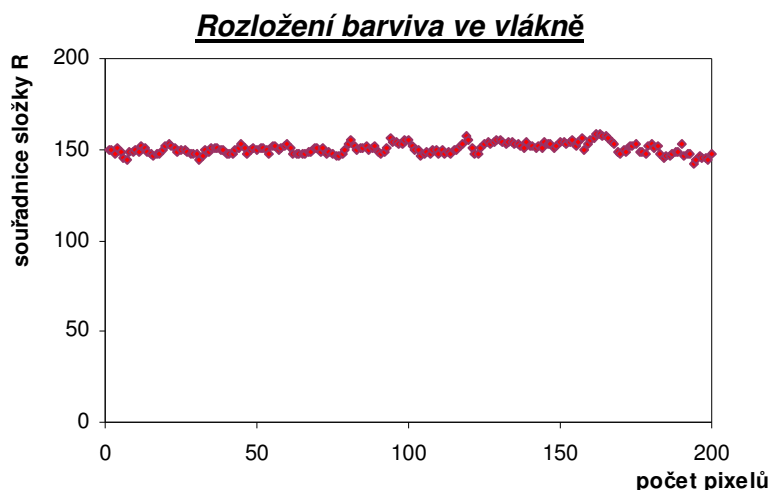
Byly proměřeny neobarvené a obarvené vlněné materiály. Od každého vzorku bylo proměřeno 6 až 10 vláken vzorků A – H, lišících se způsobem barvení (viz. 0). Vedle vláken bylo proměřeno také jejich pozadí.

Získaná data byla exportována do programu Excel,



Obr. 3.10: Ukázka segmentace snímku vlněného vlákna

(materiál H, 60 min, 80°C, bez přítomnosti Syntegalu V 7)



Obr. 3.11: Grafické znázornění intenzity barviva ve vlněném vlákně

(materiál H, 60 min, 80°C, bez přítomnosti Syntegalu V 7)

kde byla dále zpracována.

Zpracování dat

Do excelového souboru byla exportována data obsahující informace o intenzitě barviva ve směru osy vlákna a vyjádřena v souřadnicích RGB.[61]

Pro sledování intenzity (resp. koncentrace) barviva ve vlákně však postačuje složka, na které se nejvíce projevil rozdíl mezi intenzitou pozadí a intenzitou měřených preparátů. Na základě tohoto požadavku byly dále

zpracovány pouze informace získané z hodnot složky červeného světla tj. složky R. Tyto hodnoty jsou znázorněny v grafu (viz obr. 3.11).

Pro každý proměřený vzorek vlny (lišící se jemností a způsobem zpracování) byla zaznamenána průměrná hodnota a směrodatná odchylka průměru každého proměřeného vlákna. Informace o intenzitě barviva ve střední části vlákna je charakterizována 200 hodnotami. Také tyto hodnoty byly zprůměrnovány a variabilita zjištěných dat byla vyjádřena směrodatnou odchylkou a variačním koeficientem.

URČENÍ VZTAHU INTENZITY A KONCENTRACE BARVIVA

Hodnoty intenzit získané pomocí obrazové analýzy podélných pohledů elementárních vláken nelze přímo použít pro výpočty barevnosti vláken, jestliže není známá závislost intenzity na koncentraci barviva v jednotlivých bodech vlákna.

Za tímto účelem byla provedena kalibrace pomocí PAD folií.

Kalibrace intenzity – barvení PAD folií

Použitý materiál: Polyamid 11 (PA 11)

Charakteristika použitého materiálu:

Hustota PA 11 [65]: $\rho_{PA\ 11} = 1,04\ \text{g.cm}^{-3}$

Plošná hmotnost :

$\rho_m = 4,31 \cdot 10^{-3}\ \text{g.cm}^{-2}$

Barvicí lázeň:

0,2 % barviva

Tloušťka folie:

10 % CH_3COOH

Délka lázně:

1:200

10 % Na_2SO_4

Hmotnost materiálu: 0,5

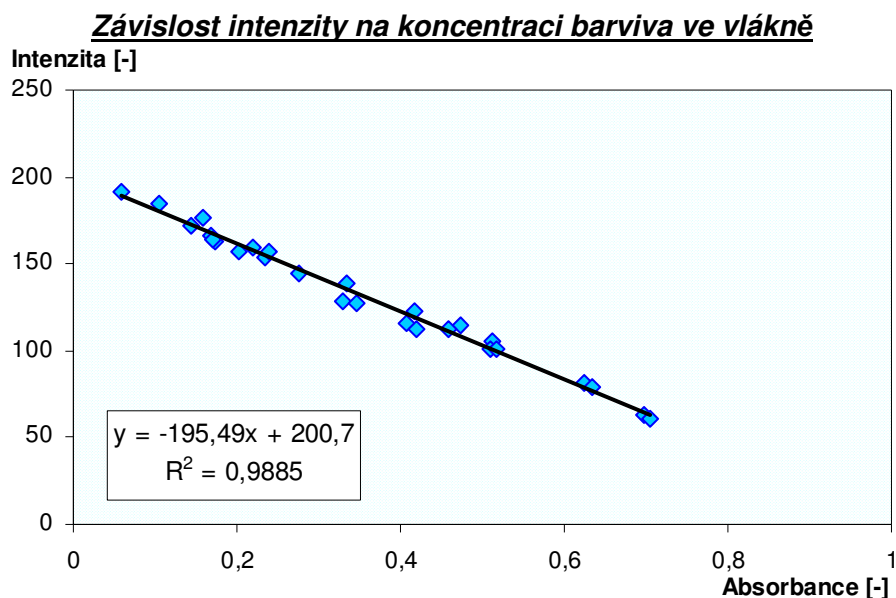
Provedení pokusu:

Barvení folií bylo provedeno na vodní lázni při teplotě 80°C, ukončeno v časech 2, 6, 9, 12, 20, 29, 36 a 45 minut.

Absorbance obarvených i neobarvených folií byly proměřovány v 1 - 3 vrstvách na spektrofotometru Spekol 11 (Carl Weiss Jena) při vlnové délce 600 nm. Byla proměřována různá místa jednotlivých foliích i různě uspořádané vrstvy folií. V závěru mělo každé měření 3 - 10 opakování, jejichž výsledky byly zprůměrnovány. Obarvené folie vykazovaly absorbance 0,05 – 0,73.

Při měření příslušných intenzit na obrazové analýze byly folie vrstveny stejným způsobem. Bylo provedeno 3-5 měření. Pro vyjádření intenzit byly opět použity hodnoty souřadnic složky R.

Výsledné hodnoty absorbancí i intenzit pro jednotlivé časy byly zprůměrnovány a vloženy do grafu (viz obr.3.12)



Obr. 3.12: Intenzita jako funkce absorbance

Ze zjištěných dat lze konstatovat, že hodnoty intenzit neobarvené folie (tj. pozadí) se pohybují kolem hodnoty 200. Z grafu vyplývá, že intenzita červené barvy je přímo úměrná absorbanci předloženého vzorku. Provedená kalibrace umožňuje ze zjištěných intenzit proměřených vláken vypočítat absorbance.

Ze znalostí přímé závislosti absorbance na koncentraci použitého barviva, vyplývající z Lambert-Beerova zákona, jsme dále schopni vypočítat koncentraci barviva v kterémkoli místě vlákna podle zjištěných hodnot kalibrace roztoku daného barviva.

Obecně lze konstatovat, že intenzita červené složky při daném nastavení obrazové analýzy je lineárně závislá na koncentraci barviva ve vzorku. Nulová koncentrace barviva odpovídá hodnotě pozadí.

VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ

V této kapitole jsou vyhodnocovány a podrobně komentovány výsledky experimentů provedených na vlněném materiálu (ve formě česance) rozdílných jemností.

Koloristické vlastnosti předložených materiálů byly analyzovány pomocí:

- Vytažení barviva z lázně (změny sorpce barviva)
- Barevnosti obarvených vláken (remise)

Zvláštní pozornost byla věnována vlivu egalizačního prostředku Syntegalu V 7 při barvení vlněných vláken kyselými barvivy.

KINETIKA SORPCE BARVIVA

Jedním z cílů provedených pokusů bylo sledovat rychlost barvení vlněných vláken různých jemností.

Barvení vlněných vzorků bylo provedeno při teplotách 40°C, 60°C a 80°C v časech 5, 15 a 60 minut silně kyselým barvivem (Egacidovou oranží GG) a slabě kyselým barvivem (Midlonovou stálou modří E). Z technologických důvodů (barveno na patronovém aparátu Linitester) nebylo možné reprodukovatelně realizovat experimenty při kratší době barvení. Pro vlastní posouzení kinetiky sorpce barviva jsou vhodnější pokusy při 40°C a 60°C, kde je rychlost barvení pomalejší.

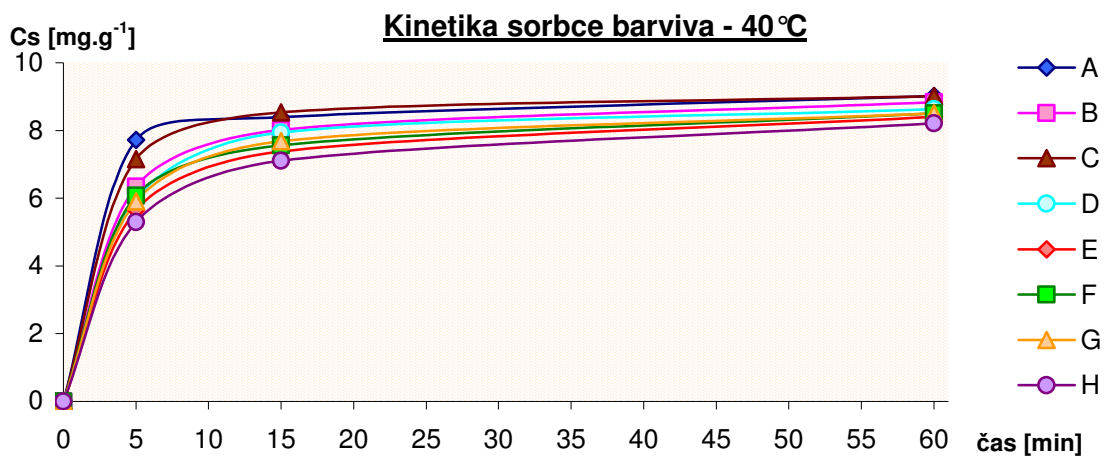
VYTAHOVACÍ KŘIVKY

Vliv jemnosti vlny na její barvitelnost je zde prezentován v podobě vytahovacích křivek, které podávají informaci o koncentraci barviva na vlákně C_s v závislosti na čase t pro barvení při teplotách 40°C, 60°C a 80°C.

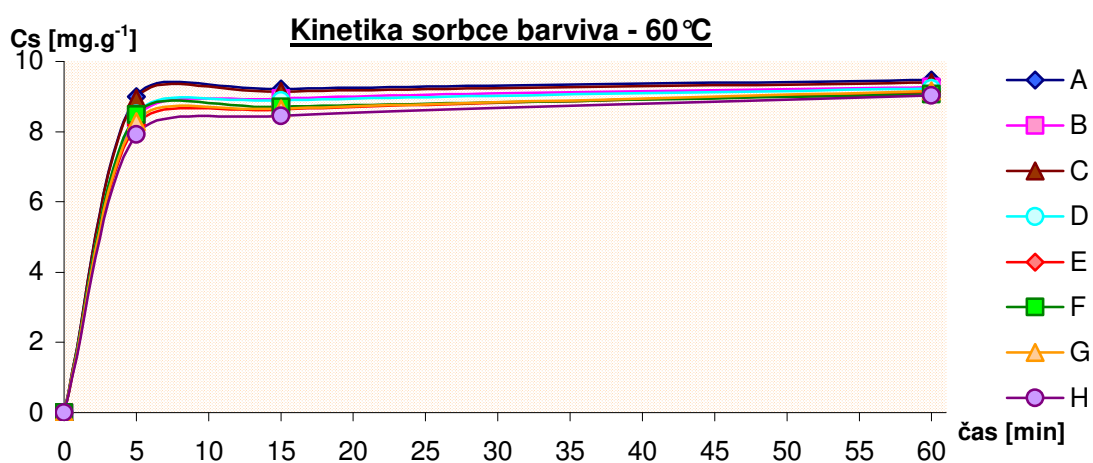
Vytahovací křivky Egacidové oranže GG jsou ukázány na obr. 4.1 - 4.3.

Výsledky Midlonové stálé modře E jsou předloženy na obr. 4.4 - 4.6.

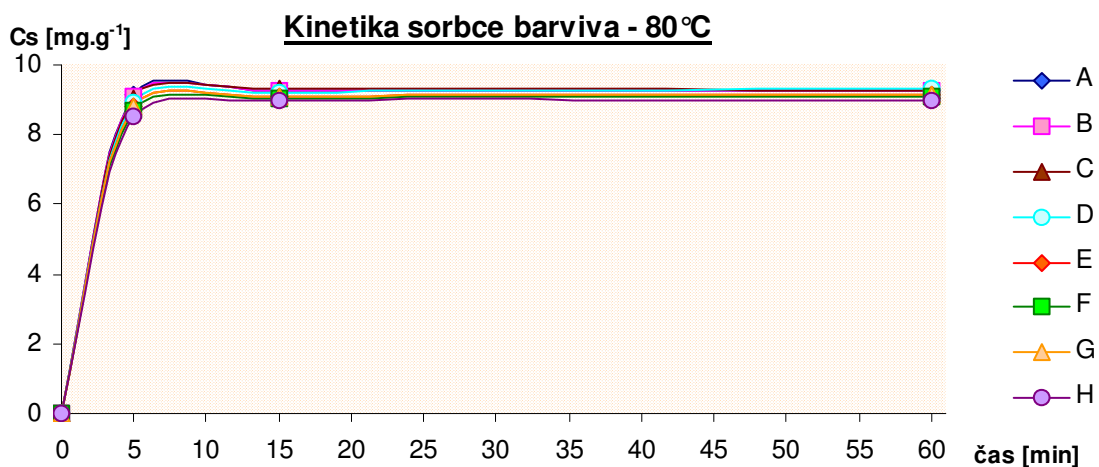
Grafické výsledky barvení zejména při 80°C prokazují, že jemnější vlákna se barví rychleji než vlákna hrubá. Midlonová stálá modř E sorbuje mnohem pomaleji a lze na ní sledovat výraznější rozdíly v barevnosti jednotlivých skupin jemností.

EGACIDOVÁ ORANŽ GG

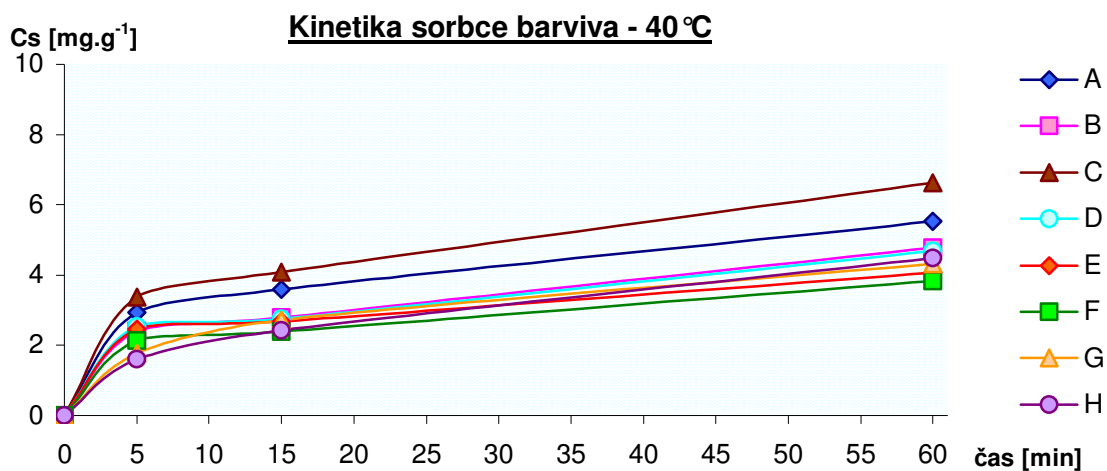
Obr. 4.1: Vytahovací křivka Egacidové oranže GG (1 %). Barveno při 40°C.



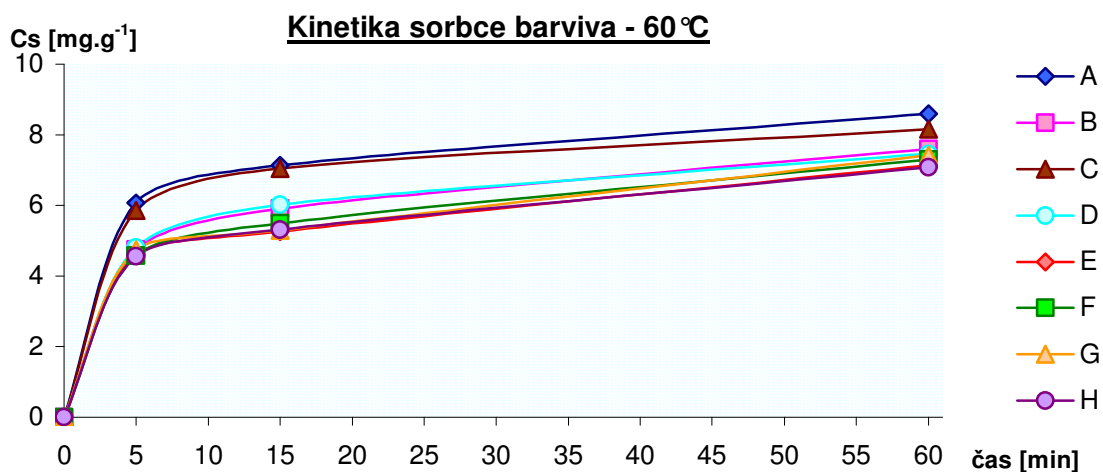
Obr. 4.2: Vytahovací křivka 1 % Egacidové oranže GG. Barveno při 60°C.



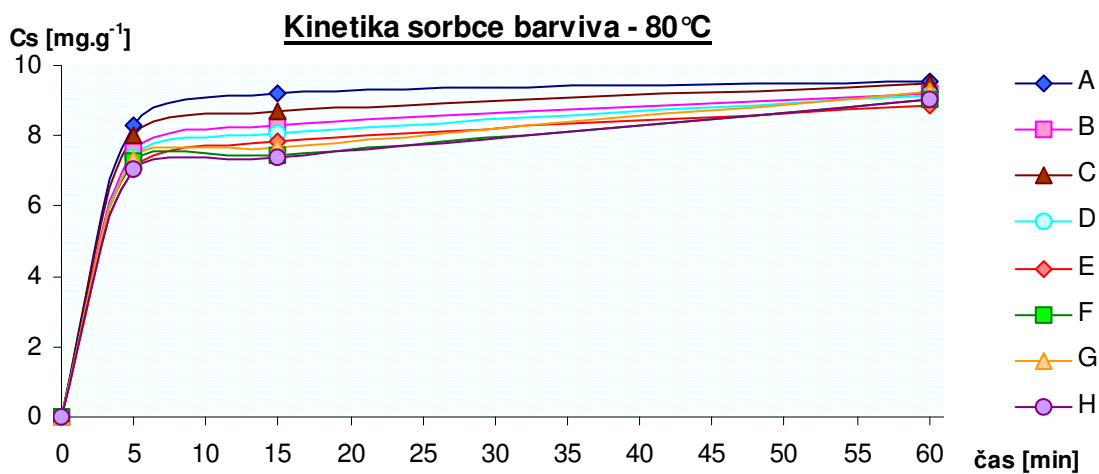
Obr. 4.3: Vytahovací křivka 1 % Egacidové oranže GG. Barveno při 80°C.

MIDLONOVÁ STÁLÁ MODŘ E

Obr. 4.4: Vytahovací křivka 1 % Midlonové stálé modře E. Barveno při 40 °C



Obr. 4.5: Vytahovací křivka 1 % Midlonové stálé modře E. Barveno při 60 °C.



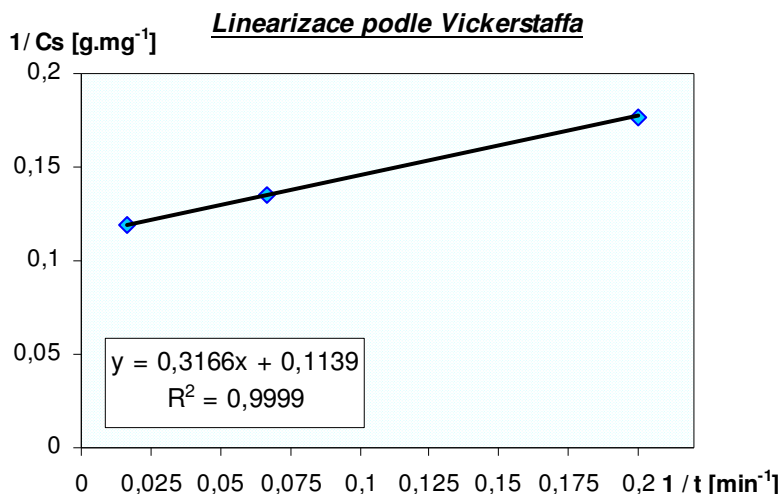
Obr. 4.6: Vytahovací křivka 1 % Midlonové stálé modře E. Barveno při 80 °C.

ANALÝZA KINETIKY SORPCE BARVIVA

NA VLÁKNO POMOCÍ

VICKERSTAFFOVY FUNKCE

Pro analýzu kinetiky sorpce barviva při výše uvedených teplotách byla použita Vickerstaffova hyperbolická funkce (22), umožňující přepočet experimentálních dat na rychlostní konstantu rychlosti barvení K a rovnovážnou koncentraci barviva na vlákne C_{∞} . Základem tohoto výpočtu je linearizace, jejíž ukázka je na obr. 4.7.



Obr. 4.7: Ukázka linearizace sorpčních dat podle Vickerstaffova modelu (barveno 1% Egacidovou oranží GG, 1% Syntegalu V 7, 5 minut, při 40°C)

Předpokládaný vliv jemnosti vláken na kinetiku sorpce se měl teoreticky projevit snížením rychlosti barvení u vláken větších průměrů. Dle předpokladů měla být rychlost barvení přímo úměrná měrnému povrchu vláken. Výsledky však nejsou příliš jasné. Tuto skutečnost lze vysvětlit odlišnou morfologií jemných a tlustých vláken.

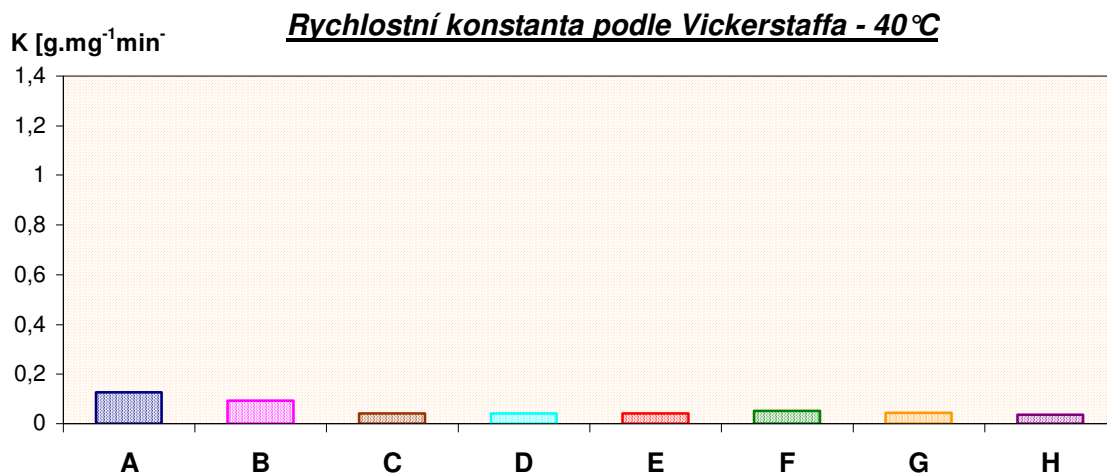
Níže jsou prezentovány výsledky rychlostních konstant K a rovnovážných koncentrací barviva na vlákne C_{∞} pro jednotlivé druhy vln a teploty.

ANALÝZA RYCHLOSTNÍCH KONSTANT K

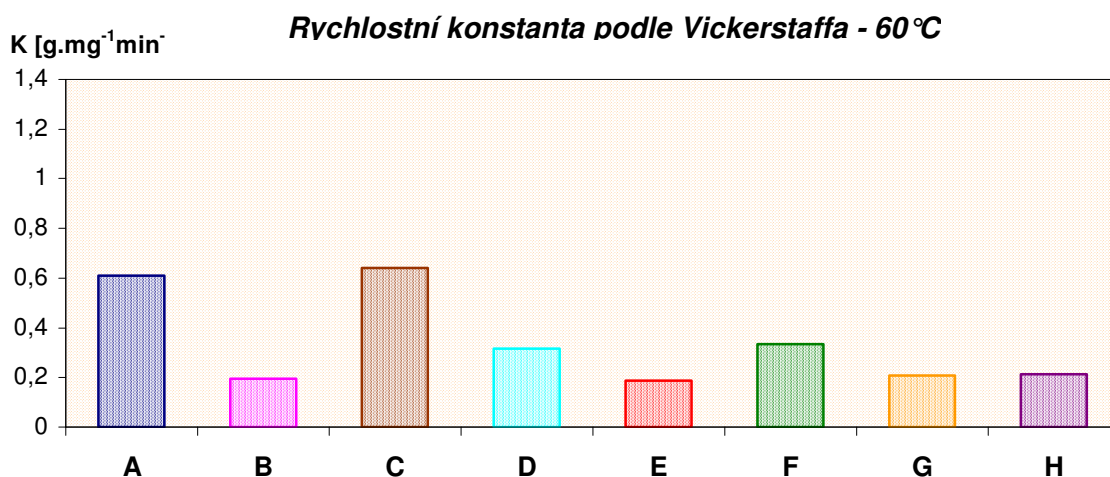
Na výsledcích Egacidové oranže GG (viz obr. 4.8 – 4.10) je patrný mírný pokles rychlostní konstanty K v závislosti na průměru vláken. Nejvíce jsou rozdíly nápadné při pokusu při 80°C. Při dané teplotě barvení již pravděpodobně dochází k potlačení vlivu morfologické struktury mezi druhy vlněných vláken. Projevujících se zvláště při nižších teplotách barvení.

U výsledků Midlonové stálé modře E (viz obr. 4.11 – 4.13) je znatelná pouze nepatrná závislost na průměru vláken.

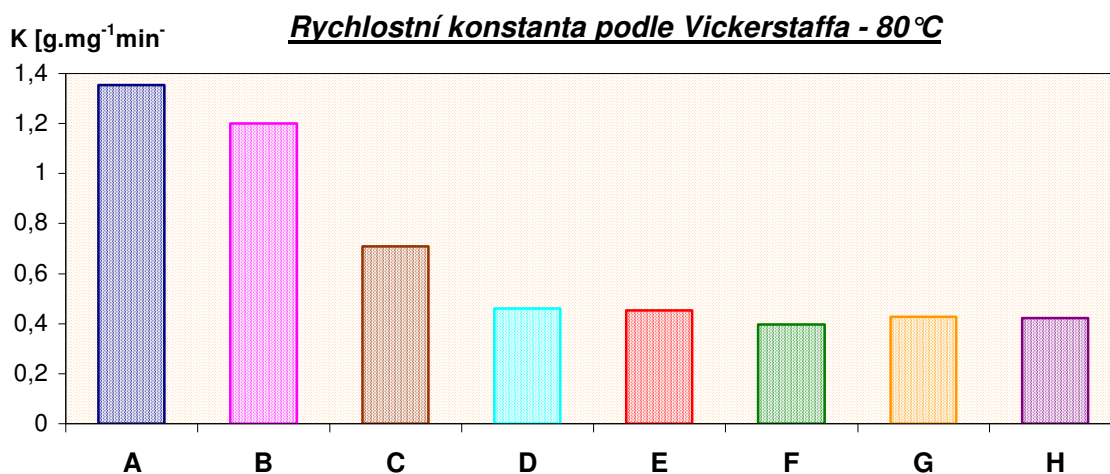
Pozorované rozdíly v kinetice barvení je nutné interpretovat nejen z hlediska vlivu průměru vláken, ale i z hlediska morfologických rozdílů např. v kortexu různých typů vláken, v epikutikule a jejich šupinkách apod.

EGACIDOVÁ ORANŽ GG

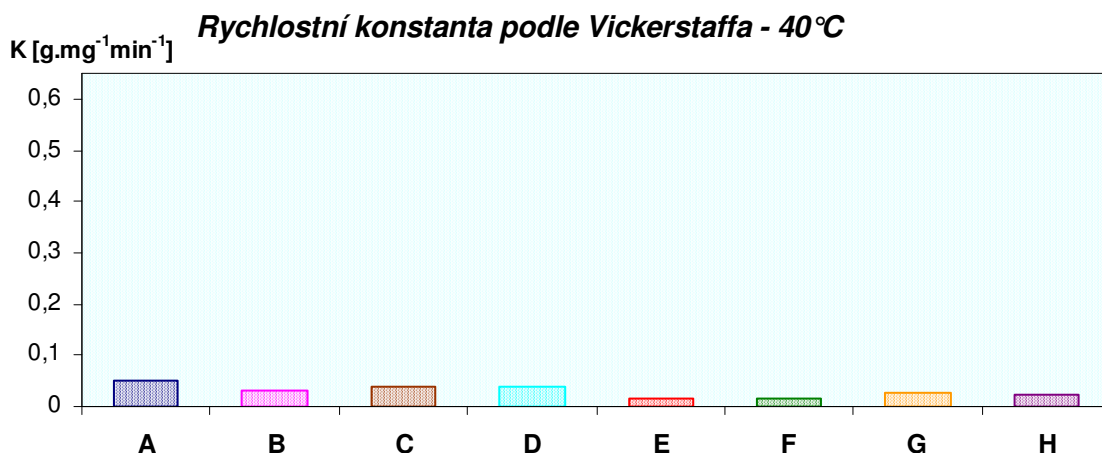
Obr. 4.8: Egacidová oranž GG (1 %)- Rychlostní konstanty **K**. Barveno při 40°C.
Hodnoty získané linearizací experimentálních dat (5, 15 a 60 minut).



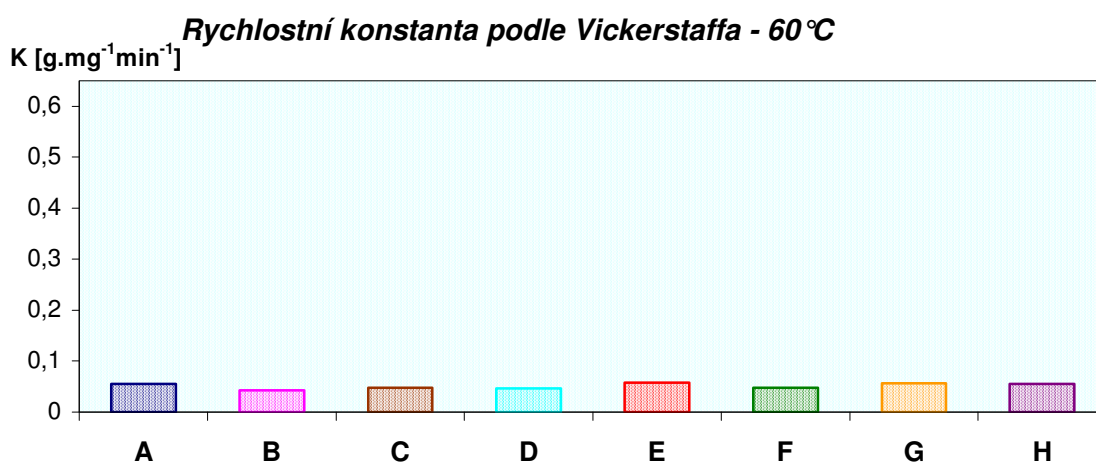
Obr. 4.9: Egacidová oranž GG (1 %)- Rychlostní konstanty **K**. Barveno při 60°C.
Hodnoty získané linearizací experimentálních dat (5, 15 a 60 minut).



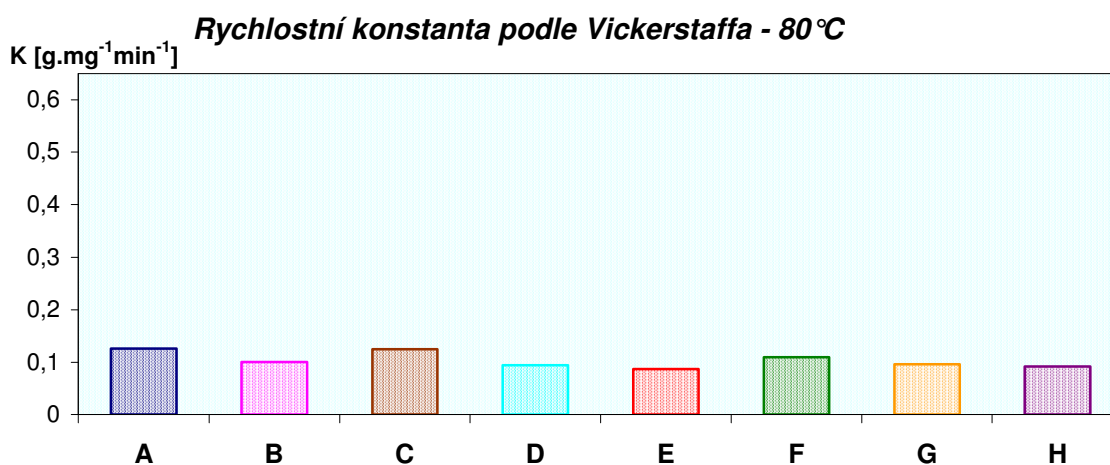
Obr. 4.10: Egacidová oranž GG (1 %)- Rychlostní konstanty **K**. Barveno při 80°C.
Hodnoty získané linearizací experimentálních dat (5, 15 a 60 minut).

MIDLONOVÁ STÁLÁ MODŘ E

Obr. 4.11: Midlonová stálá modř E (1 %) - Rychlostní konstanty **K**. Barveno při 40°C.
Hodnoty získané linearizací experimentálních dat (5, 15 a 60 minut).



Obr. 4.12: Midlonová stálá modř E (1 %) - Rychlostní konstanty **K**. Barveno při 60°C.
Hodnoty získané linearizací experimentálních dat (5, 15 a 60 minut).



Obr. 4.13: Midlonová stálá modř E (1 %) - Rychlostní konstanty **K**. Barveno při 80°C.
Hodnoty získané linearizací experimentálních dat (5, 15 a 60 minut).
Rychlostní konstanty **K** sorpce 1 % Midlonové stálé modře E (s 1 % Syntegalu V 7)

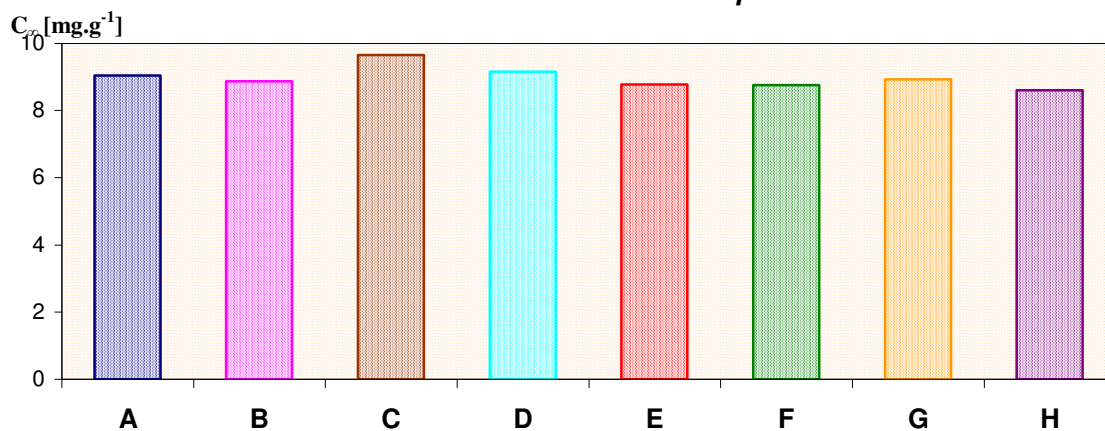
ANALÝZA ROVNOVÁŽNÉ KONCENTRACE BARVIVA VE VLÁKNĚ - C_{∞}

Na následujících stranách jsou uvedeny hodnoty C_{∞} pro Egacidovou oranž GG (viz obr. 4.14 – 4.16) a pro Midlonovou stálou modř E (viz obr. 4.17 – 4.19).

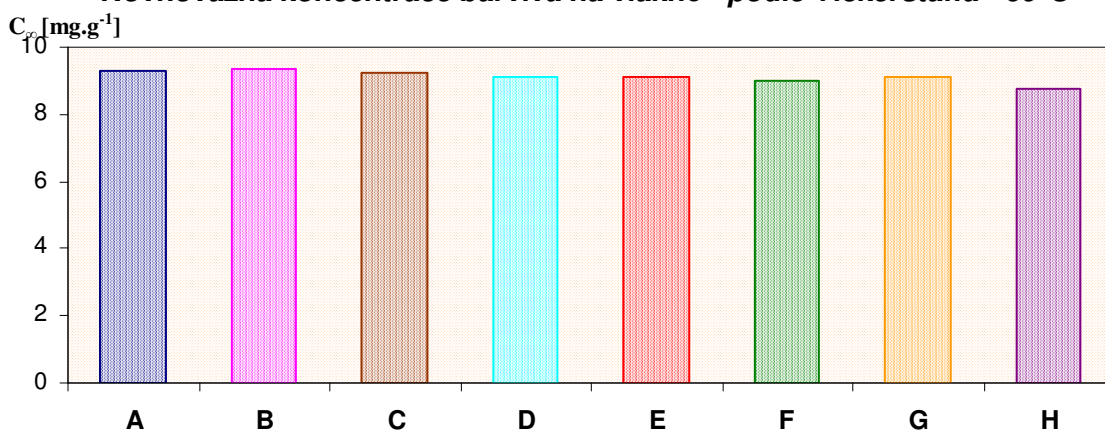
U Egacidové oranže GG je ve všech případech hodnota C_{∞} velmi vysoká a nezávislá na teplotě. Odpovídá až 95%-ní vytažení barviva z lázně. C_{∞} je mírně závislá na průměru vlákna. S rostoucím průměrem vlákna mírně klesá.

U Midlonové stálé modři E je rovnovážná koncentrace barviva ve vláknech C_{∞} vysoce závislá na teplotě. S teplotou se výrazně zvyšuje. C_{∞} jen nepatrně a nerovnoměrně klesá s průměrem vlákna.

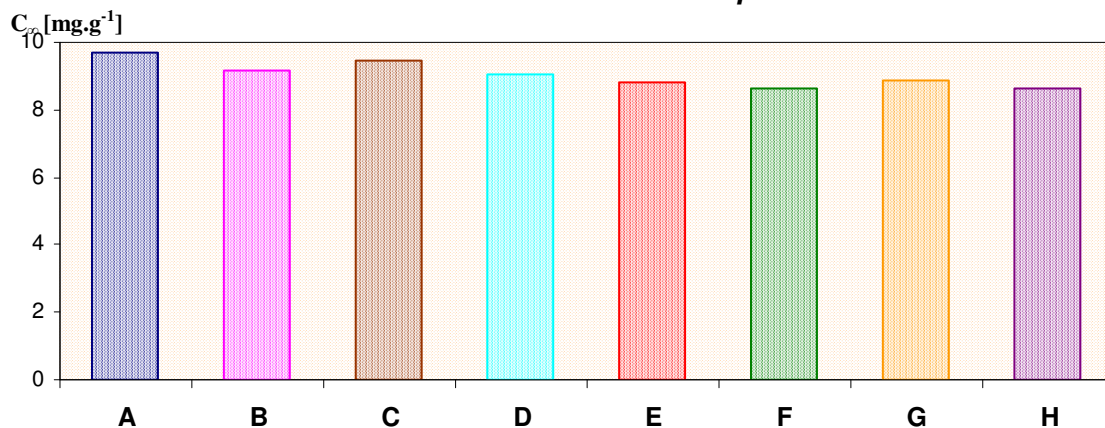
Pro rovnovážnou koncentraci C_{∞} je vliv jemnosti (průměru) vláken podružný a méně výrazný než u struktury barviva. Zajímavý je pokles C_{∞} s rostoucím průměrem vlákna, který byl pozorován u obou barviv. Lze jej interpretovat opět pomocí odlišné morfologie vláken.

EGACIDOVÁ ORANŽ GG***Rovnovážná koncentrace barviva na vlákne - podle Vickerstaffa - 40 °C***

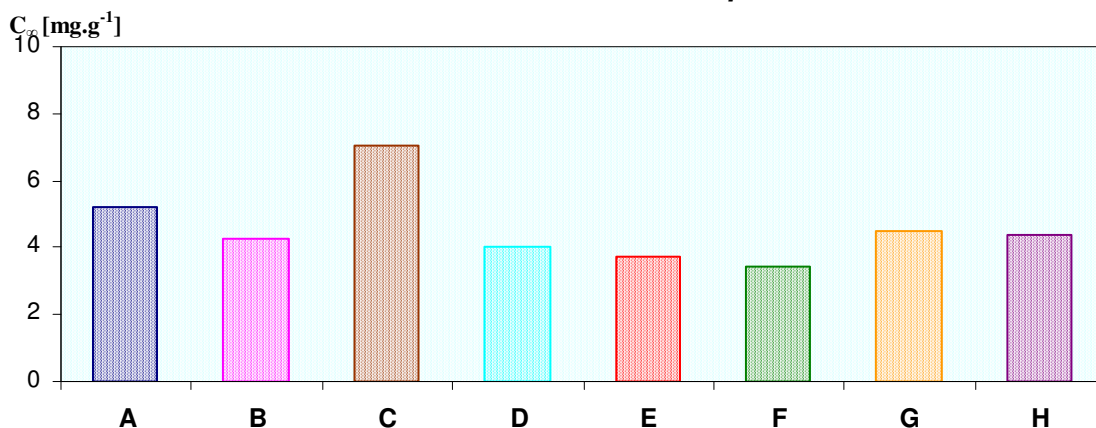
Obr.4.14: Egacidová oranž GG (1 %) - Rovnovážné hodnoty C_{∞} . Barveno při 40°C.
Hodnoty získané linearizací experimentálních dat (5, 15 a 60 minut).

Rovnovážná koncentrace barviva na vlákne - podle Vickerstaffa - 60 °C

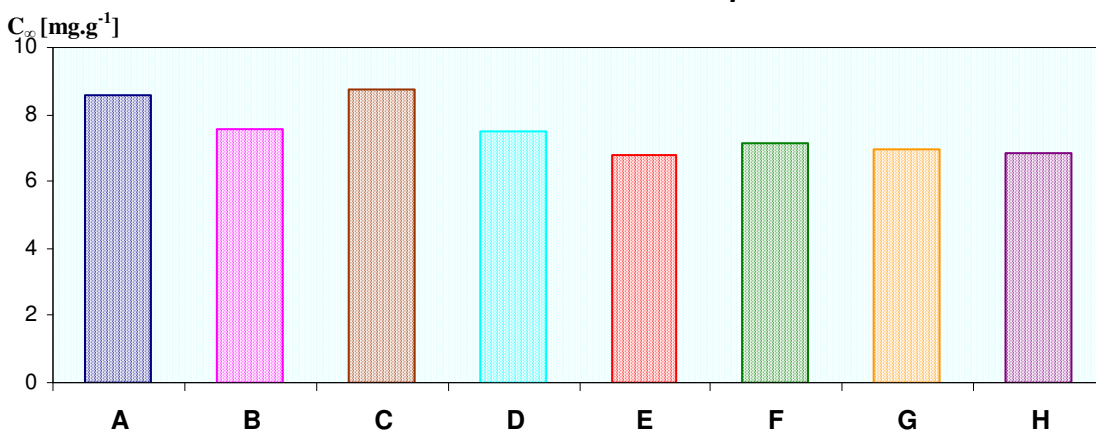
Obr.4.15: Egacidová oranž GG (1 %) - Rovnovážné hodnoty C_{∞} . Barveno při 60°C.
Hodnoty získané linearizací experimentálních dat (5, 15 a 60 minut).

Rovnovážná koncentrace barviva na vlákne - podle Vickerstaffa - 80 °C

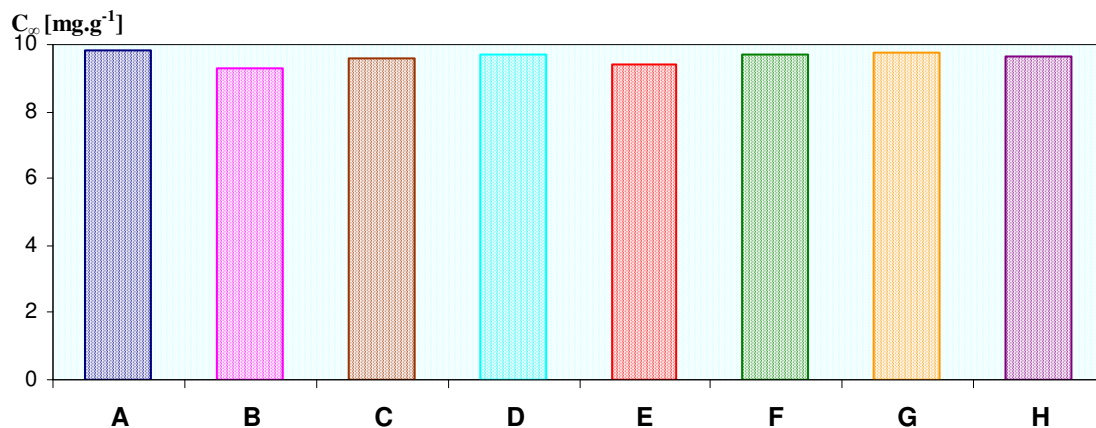
Obr.4.16: Egacidová oranž GG (1 %) - Rovnovážné hodnoty C_{∞} . Barveno při 80°C.
Hodnoty získané linearizací experimentálních dat (5, 15 a 60 minut).

MIDLONOVÁ STÁLÁ MODŘ E***Rovnovážná koncentrace barviva na vlákne - podle Vickerstaffa - 40 °C***

Obr.4.17: Midlonová stálá modř E (1 %) - Rovnovážné hodnoty C_{∞} . Barveno při 40 °C.
Hodnoty získané linearizací experimentálních dat (5, 15 a 60 minut).

Rovnovážná koncentrace barviva na vlákne - podle Vickerstaffa - 60 °C

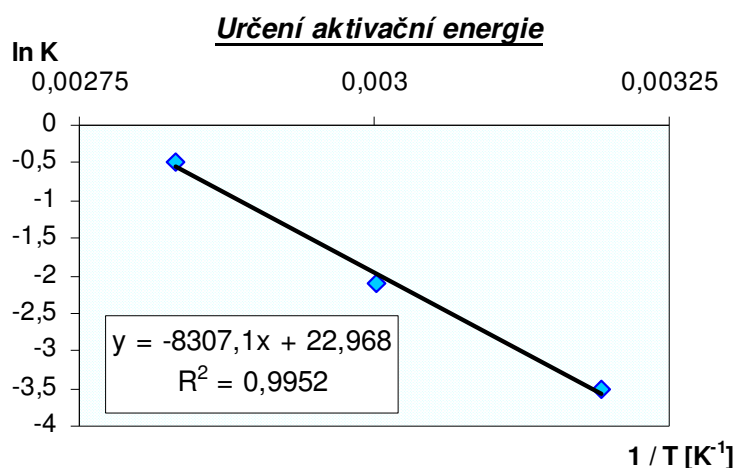
Obr.4.18: Midlonová stálá modř E (1 %) - Rovnovážné hodnoty C_{∞} . Barveno při 60 °C.
Hodnoty získané linearizací experimentálních dat (5, 15 a 60 minut).

Rovnovážná koncentrace barviva na vlákne - podle Vickerstaffa - 80 °C

Obr.4.19: Midlonová stálá modř E (1 %) - Rovnovážné hodnoty C_{∞} . Barveno při 80 °C.
Hodnoty získané linearizací experimentálních dat (5, 15 a 60 minut).

SLEDOVÁNÍ AKTIVAČNÍ ENERGIE

Pomocí Arrheniovy rovnice (4) byla určena aktivační energie pro jednotlivé jemnosti vláken obarvenými Egacidovou oranží GG a Midlonovou stálou modří E. **Výsledné hodnoty aktivačních energií**



Obr.4:20 Ukázka stanovení aktivační energie pro vlnu skupiny F (32,5 μm)

Barveno 1% Midlonovou stálou modří, bez přítomnosti Syntegalu V 7.

V teplotním intervalu 40 – 80°C byly stanoveny aktivační energie E_a pro každou skupinu vláken a pro obě barviva použitá v diplomové práci, tj. pro barvivo Egacidová oranž GG a Midlonová stálá modř E. Tyto hodnoty byly zprůměrnovány.

Z výsledků prezentovaných v tab. 4.1 a tab. 4.2 vyplývá, že aktivační energie je prakticky nezávislá na průměru vlákna.

Tab.4.1 a tab. 4.2: Výsledné hodnoty aktivačních energií pro použitá barviva

Egacidová oranž GG		Midlonová stálá modř E	
<i>použitá skupina jemnosti</i>	1% Syntegalu V 7	<i>použitá skupina jemnosti</i>	1% Syntegalu V 7
	aktivační energie E_a [kJ.mol ⁻¹]		aktivační energie E_a [kJ.mol ⁻¹]
A	54,7	A	35,8
B	58,61	B	36,4
C	67,0	C	26,7
D	56,0	D	31,0
E	55,5	E	38,8
F	47,9	F	35,7
G	52,7	G	28,0
H	56,5	H	30,3
průměr	56,1	průměr	32,8

U Egacidové oranže GG byla stanovena průměrná hodnota aktivační energie 56,1 kJ.mol⁻¹ a u Midlonové stálé modře E byla určena aktivační energie 32,8 kJ.mol⁻¹.

BAREVNOST OBARVENÝCH VLÁKEN

V práci byla dále sledována barevnost textílie.

Obarvené vzorky vlny byly proměřeny na remisním spektrofotometru. Ze zjištěných remisí byly vypočteny pomocí Kubelka-Munkovy funkce (9) K/S hodnoty.

ZÁKLADNÍ ANALÝZA K/S HODNOT

Na následujících stránkách jsou prezentovány grafické výsledky barevnosti 1% Egacidové oranže GG (viz obr. 4.21 – 4.26) a 1% Midlonové stálé modře E (viz obr. 4.27 – 4.32) barvených při teplotách 40°C, 60°C a 80°C.

Z těchto dat je patrné, že delší doba barvení vede k vyšším K/S hodnotám, tj. k sytějším odstínům. Tyto změny jsou značně výrazné u hrubších vláken.

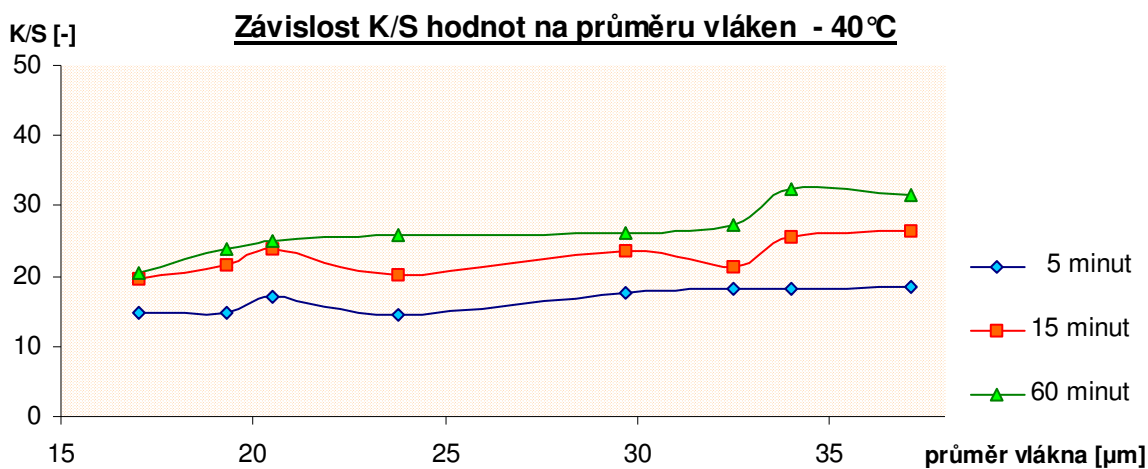
Tatáž data byla vynesena v následujících grafech jako funkce jemnosti vláken pro různé doby barvení pro Egacidovou oranž GG

V tomto zobrazení je zvýrazněn vliv jemnosti vláken na změny K/S hodnot.

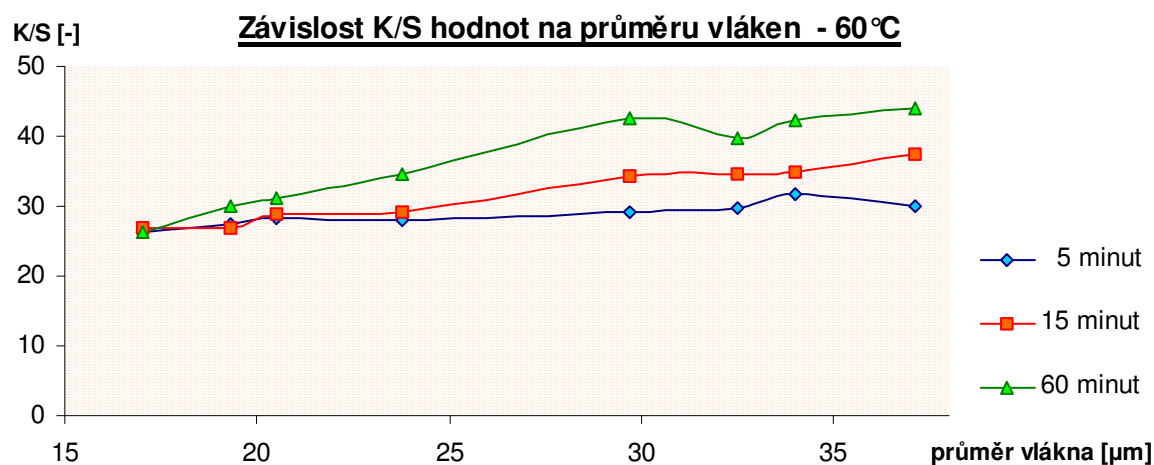
K ustálení K/S hodnot došlo při barvení při teplotě 80°C přibližně po 40 minutách. K/S hodnoty nejhrubších vláken (\varnothing vláken = 37,1 μ m) vykazují téměř dvojnásobné K/S hodnoty než vlákna jemná (\varnothing vláken = 17 μ m).

Pouze při nejnižší teplotě (40°C) a nejkratším čase barvení (5 minut) lze pozorovat, že K/S hodnoty nejsou závislé na jemnosti vláken.

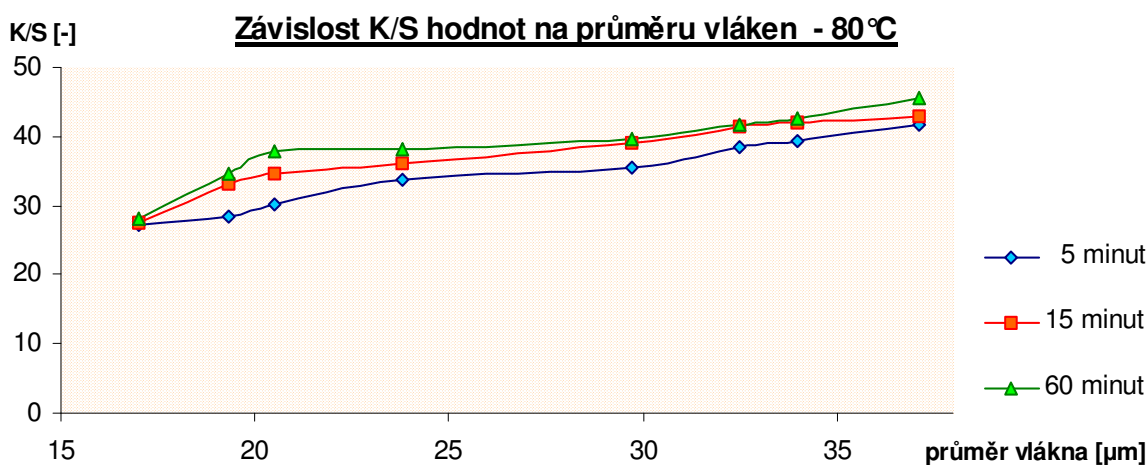
EGACIDOVÁ ORANŽ GG



Obr. 4.21: Egacidová oranž GG (1 %) - Závislost K/S hodnot na velikosti průměru vlákna Barveno při 40 °C. Zobrazeno pro časy 5, 15 a 60 minut

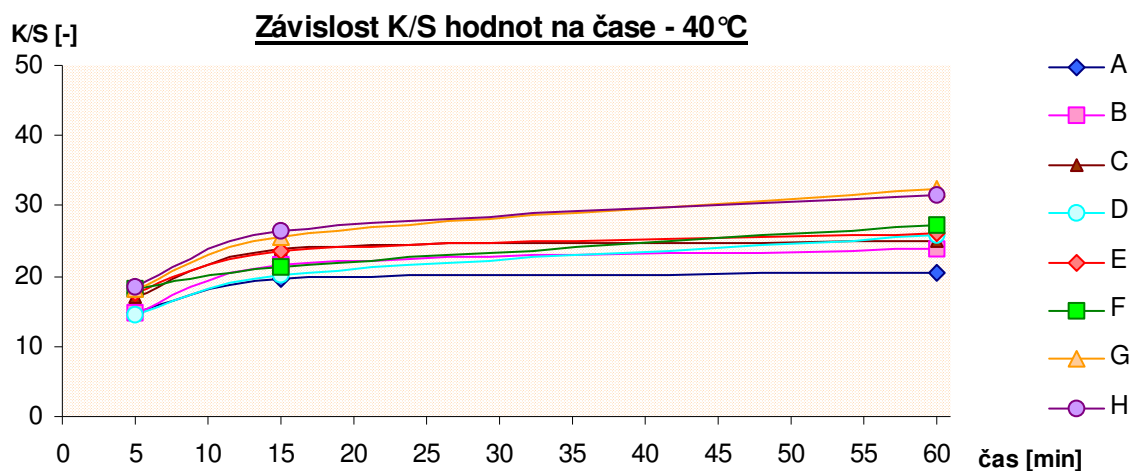


Obr. 4.22: Egacidová oranž GG (1 %) - Závislost K/S hodnot na velikosti průměru vlákna Barveno při 60 °C. Zobrazeno pro časy 5, 15 a 60 minut

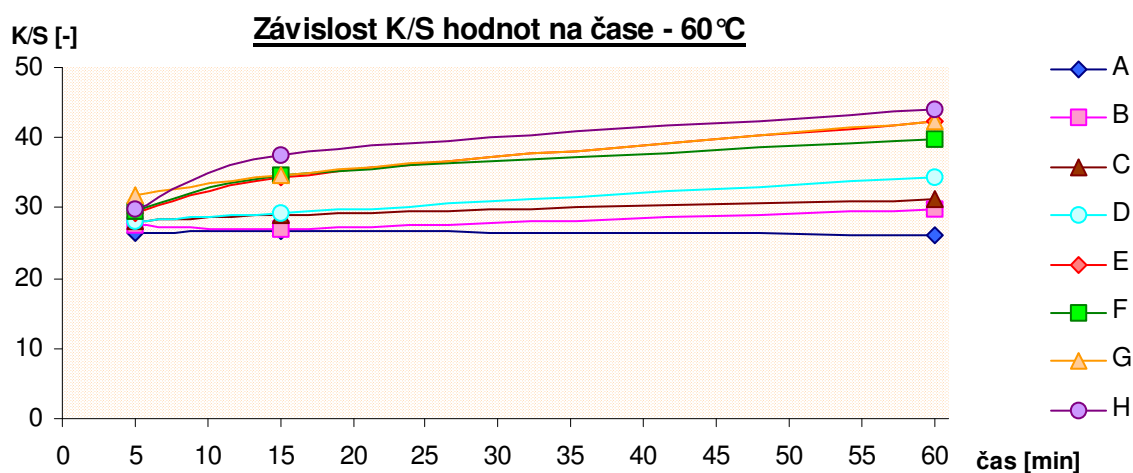


Obr. 4.23: Egacidová oranž GG (1 %) - Závislost K/S hodnot na velikosti průměru vlákna Barveno při 80 °C. Zobrazeno pro časy 5, 15 a 60 minut

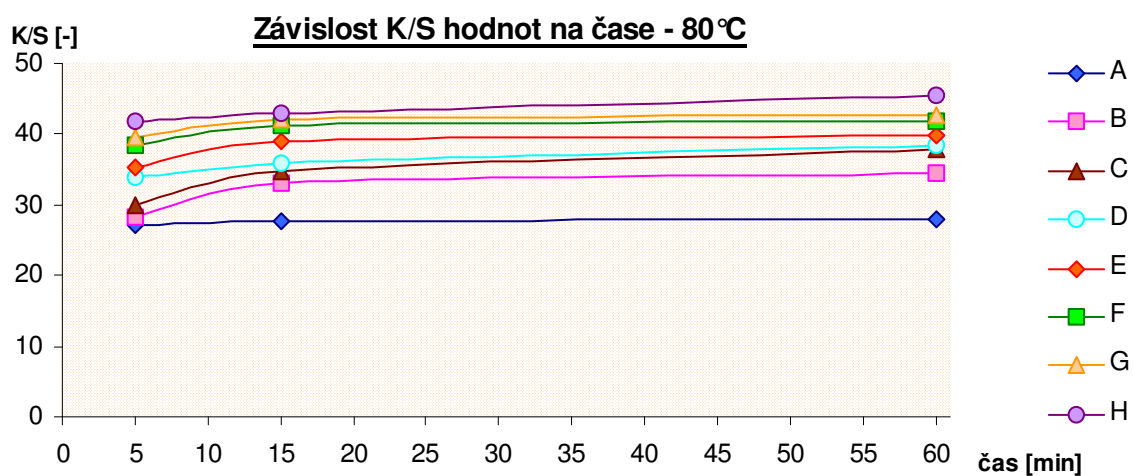
EGACIDOVÁ ORANŽ GG



Obr.4.24: Egacidová oranž GG (1 %) - Závislost K/S hodnot na čase pro materiály A –H.
Barveno při 40°C, v časech 5, 15 a 60 minut.

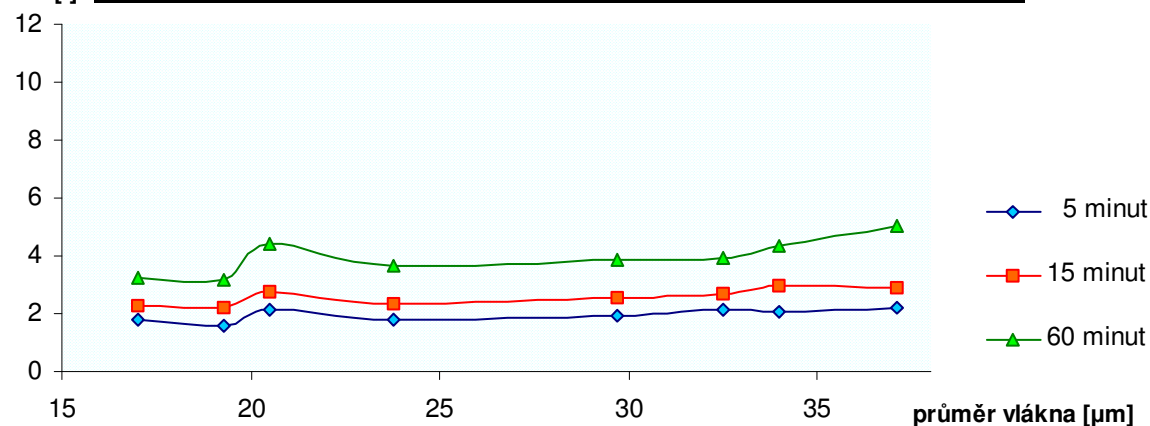


Obr. 4.25: Egacidová oranž GG (1 %) - Závislost K/S hodnot na čase pro materiály A –H.
Barveno při 60°C, v časech 5, 15 a 60 minut.

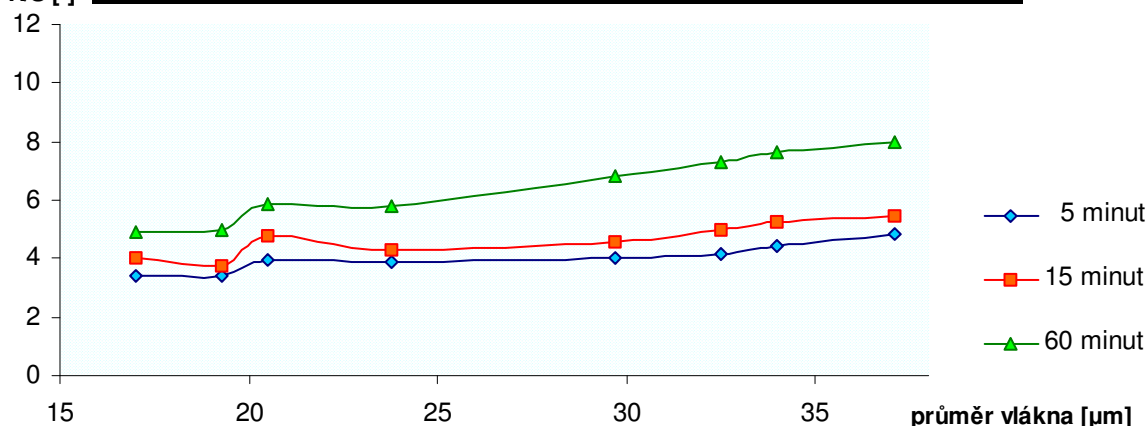


Obr.4.26: Egacidová oranž GG (1 %) - Závislost K/S hodnot na čase pro materiály A –H.
Barveno při 80°C, v časech 5, 15 a 60 minut.

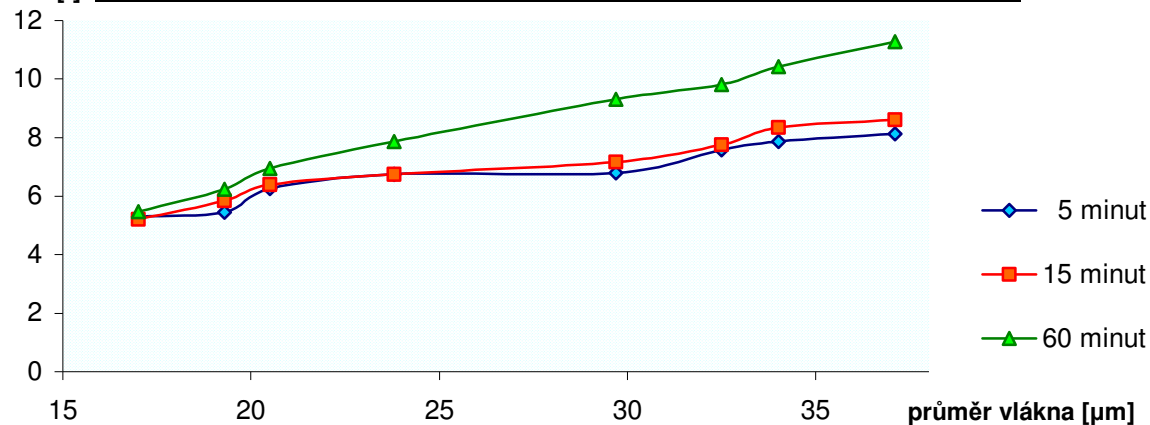
MIDLONOVÁ STÁLÁ MODŘ E

 κ/S [-] Závislost κ/S hodnot na průměru vláken pro jednotlivé časy - 40°C

Obr. 4.27: Midlonová stálá modř E (1%)- Závislost κ/S hodnot na velikosti průměru vlákna. Barveno, při 40°C. Zobrazeno pro časy 5, 15 a 60 minut.

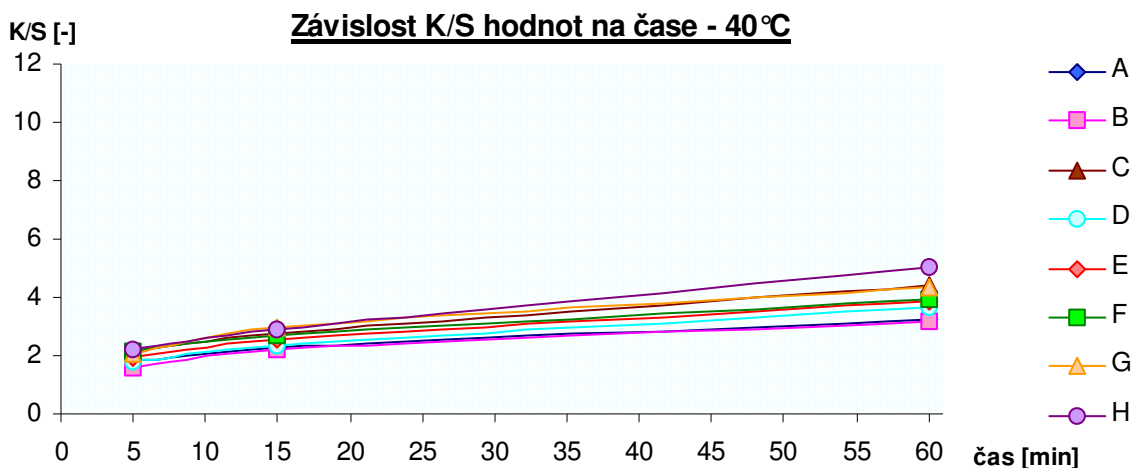
 κ/S [-] Závislost κ/S hodnot na průměru vláken pro jednotlivé časy - 60°C

Obr. 4.28: Midlonová stálá modř E (1%)- Závislost κ/S hodnot na velikosti průměru vlákna. Barveno, při 60°C. Zobrazeno pro časy 5, 15 a 60 minut.

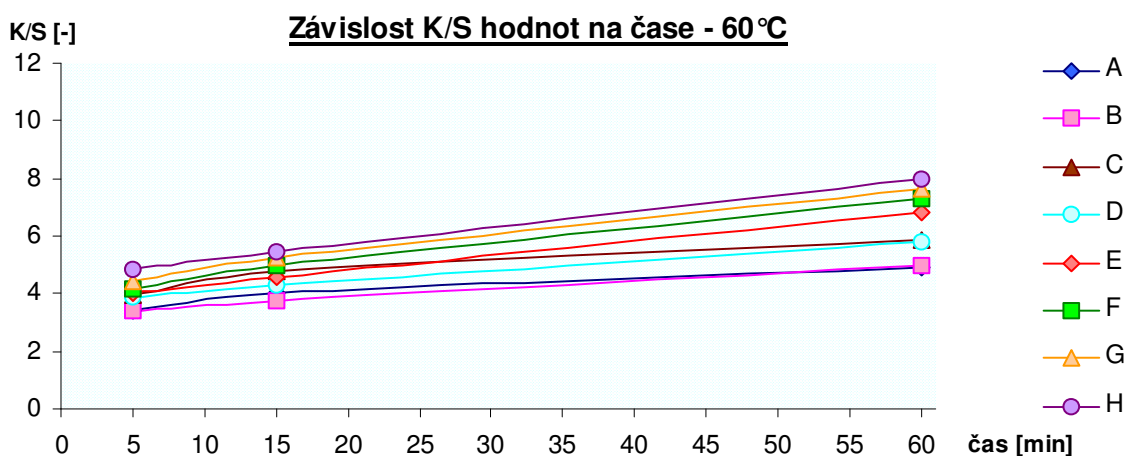
 κ/S [-] Závislost κ/S hodnot na průměru vláken pro jednotlivé časy - 80°C

Obr. 4.29: Midlonová stálá modř E (1%)- Závislost κ/S hodnot na velikosti průměru vlákna. Barveno, při 80°C. Zobrazeno pro časy 5, 15 a 60 minut.

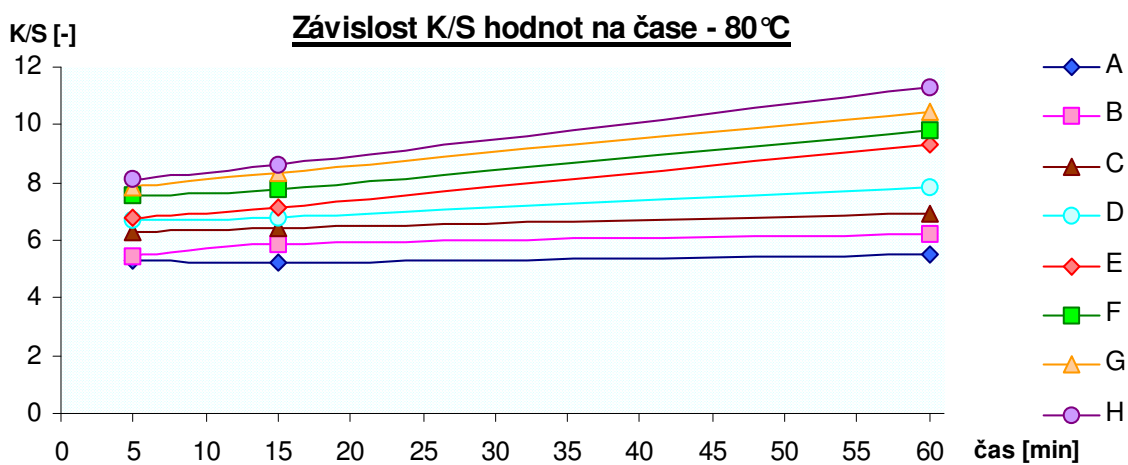
MIDLONOVÁ STÁLÁ MODŘ E



Obr. 4.30: Midlonová stálá modř E (1 %) - Závislost K/S hodnot na čase pro materiály A – H. Barveno při 40 °C, v časech 5, 15 a 60 minut.



Obr. 4.31: Midlonová stálá modř E (1 %) - Závislost K/S hodnot na čase pro materiály A – H. Barveno při 60 °C, v časech 5, 15 a 60 minut.



Obr. 4.32: Midlonové stálá modř E (1 %) - Závislost K/S hodnot na čase pro materiály A – H. Barveno při 80 °C, v časech 5, 15 a 60 minut.

ZÁVISLOST K/S HODNOT NA KONCENTRACI BARVIVA VE VLÁKNĚ

Na následujících stránkách jsou uvedeny grafy závislosti K/S hodnot na koncentraci barviva ve vlákne – C_s pro jednotlivá vlákna. Na stránce je vždy graficky popsáno všech 8 skupin vláken pro jednu řadu barvicích pokusů.

Závislost K/S hodnot na C_s pro Egacidovou oranž GG (1 %), jsou znázorněna na obr. 4.43. U Midlonové stálé modře E byl sledován a porovnáván průběh závislosti K/S hodnot na C_s z hlediska přítomnosti Syntegalu V 7 v barvicí lázni. Ačkoliv je hodnocení vlivu Syntegalu V 7 věnována kap. 0, jsou hodnoty závislosti K/S / C_s pro názornost a snadnější interpretaci porovnávány a hodnoceny ve společném grafu již v této kapitole na obr. 4.44.

Teoreticky by měla být závislost K/S hodnot na C_s hodnotách lineární, v následujících grafech se však pro popis zmíněné závislosti uplatnila exponenciální rovnice. Důvodem této nelinearity jsou rozdílné radiální distribuce barviva ve vlákne.

Je překvapující, že všechny experimentální body leží na jedné křivce, přestože reprezentují odlišné časy a teploty barvení. Toto zjištění lze vysvětlit představou barvicího procesu, v kterém je koncentrace barviva v povrchové vrstvě vlákna konstantní a z této vrstvy barvivo difunduje do vlákna. Na počátku procesu je tedy vybarvení typicky prstencové - tomu odpovídá minimální poměr K/S hodnot / C_s . postupnou difúzí barviva do vlákna přechází do jádrového vybarvení. V tomto případě dosahuje poměr K/S hodnot / C_s hodnot maxima. Tento proces je shodný za všech sledovaných teplot, pouze se liší difúzním koeficientem ve vlákne.

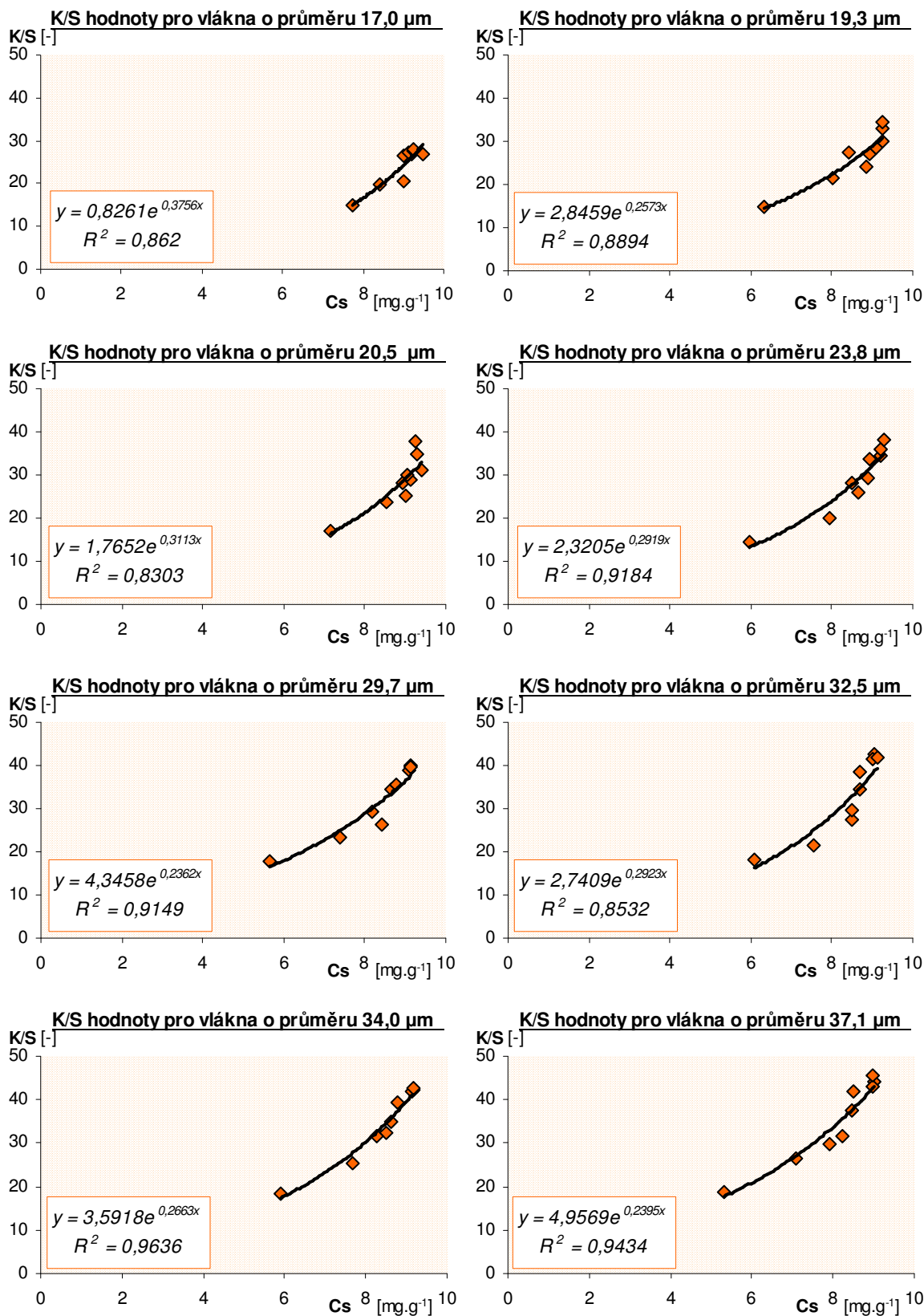
S jistým zjednodušením lze tvrdit, že stejného stupně probarvení lze dosáhnout při 80°C za 5 minut jako při 60°C za 15 minut.

Porovnání vlivu Syntegalu V 7

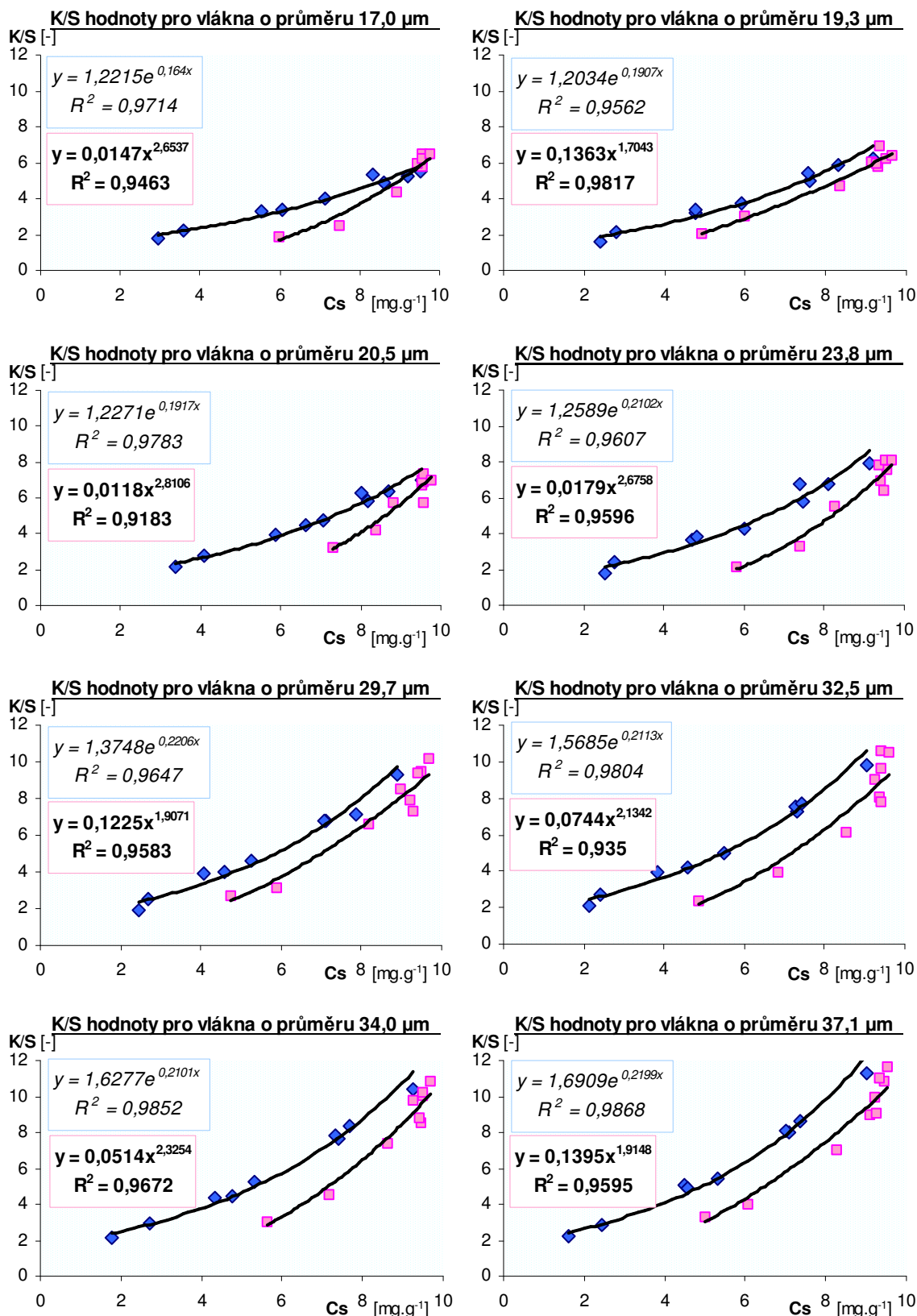
V případě závislosti K/S hodnot na C_s u Midlonové stálé modře E je zřejmé, že experimentální data barvení bez Syntegalu V 7 a se Syntegalem V 7 tvoří dvě zcela odlišné závislosti.

K/S hodnoty vzorků obarvených za přítomnosti Syntegalu V 7 dosahují při stejné koncentraci barviva mnohem vyšších hodnot než K/S hodnoty odpovídající vzorkům bez Syntegalu V 7. Stejných K/S hodnot nabývají oba druhy pouze v případě vysokých C_s hodnot. Ty lze pak v tomto zobrazení interpretovat jako blízké rovnováze procesu.

Rozdíly mohou být pravděpodobně způsobeny rychlým probarvením vláken za přítomnosti Syntegalu V 7. Vzniká výhodnější radiální distribuce barviva (jadrnější vybarvení). Takové vybarvení je mnohem egálnější, nevzniká efekt melanže.



Obr. 4.33: Egacidová oranž GG (1 %) - Závislost K/S hodnot na koncentraci barviva ve vlákne. Znázorněna experimentální data v časech 5, 15 a 60 minut při 40°C, 60°C a 80°C. Barveno s 1% Syntegalu V 7. Zobrazeno pro jednotlivé materiály A – H.



Obr. 4.34: Midlonové stálá modř E (1 %) – Porovnání závislosti K/S hodnot na koncentraci barviva ve vláknech pokusů barvených s 1% Syntegalu V 7 (modře) a bez něj (růžov). Znáznorněna experimentální data v časech 5, 15 a 60 minut při 40°C, 60°C a 80°C.

H.

VLIV SYNTEGALU V 7 PŘI BARVENÍ

VLIV SYNTEGALU V 7 NA KINETIKU SORPCE BARVIVA

Kinetika sorpce slabě kyselého barviva (Mildonová stálá modř E – 1 %) byla analyzována obdobně jako v kapitole 0. V následujících grafech jsou vyneseny rychlostní konstanty K (obr.4.35 – 4.37) a rovnovážné koncentrace barviva na vlákne C_{∞} (obr.4.38 – 4.40) pro všechny druhy vláken a všechny sledované teploty. Pro snazší porovnání jsou vedle sebe umístěny grafy získané z barvicích pokusů za přítomnosti Syntegalu V 7 a z pokusů bez tohoto TPP v barvicí lázni.

Rychlostní konstanty K získané z experimentů se Syntegalem V 7 jsou za srovnatelných podmínek nižší než u pokusů bez Syntegalu V 7. Nejmenší rozdíl byl pozorován při teplotě 40°C, největší rozdíl při teplotě 80°C. Tyto rozdíly v rychlosti barvení jsou dány zejména odporem vlněných vláken které kladou difúzi barviva. Při nízkých teplotách je odpor vlněných vláken nejvyšší.

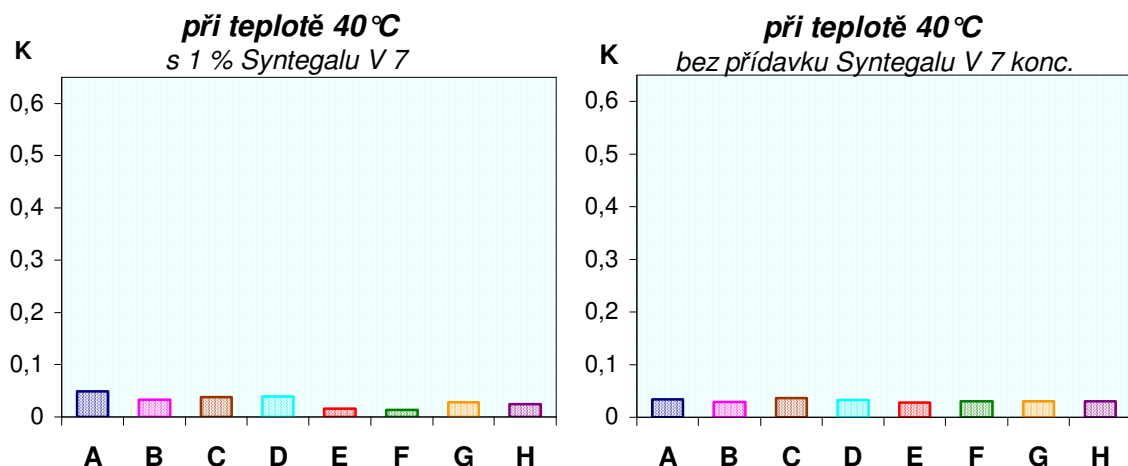
Rovnovážné koncentrace barviva na vlákne C_{∞} vykazují u experimentů se Syntegalem V 7 výraznou závislost na teplotě barvení. C_{∞} získané při teplotě 40°C jsou méně než poloviční ve srovnání s experimenty při 80°C. Tento průběh je diametrálně odlišný od C_{∞} získaných z pokusů bez Syntegalu V 7, ve kterých nelze pozorovat prakticky žádnou závislost C_{∞} na teplotě.

Aktivační energie E_a jsou výrazně nižší při použití Syntegalu V 7. Výsledky v Tab.4.3 ukazují, že průměrná hodnota aktivační energie pro pokusy bez přídavku Syntegalu V 7 odpovídá hodnotě $65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, tj. téměř dvojnásobku průměrné E_a pro pokusy s TPP – $32,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tuto skutečnost lze interpretovat tak, že systém klade menší odpor průniku barviva vázaného na egalizační prostředek.

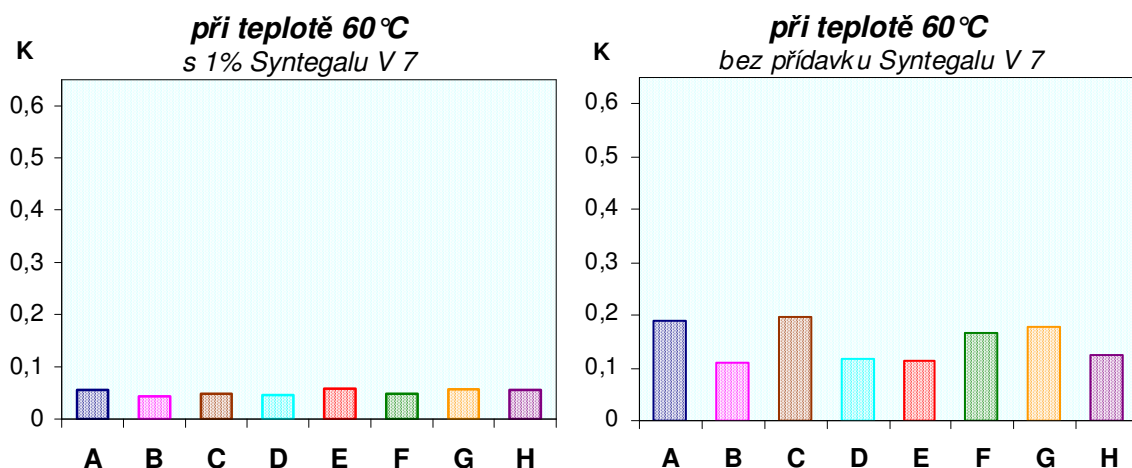
Tab.4.3: Porovnání hodnot aktivační energie pro Midlonovou stálou modř E

U žádné sledované veličiny nebyl pozorován výrazný vliv jemnosti vlněných vláken na kinetiku resp. rovnováhu barvení.

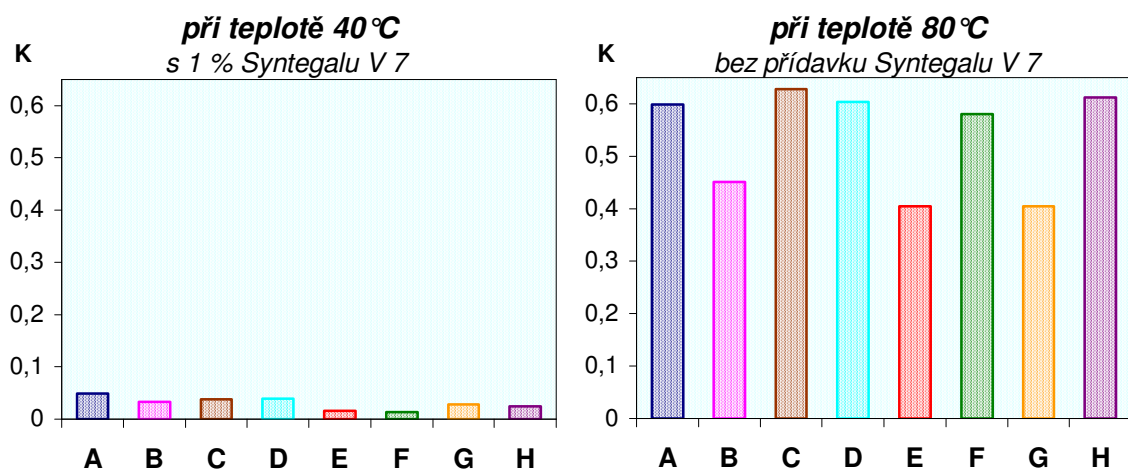
Midlonová stálá modř E		
<i>použitá skupina jemnosti</i>	1% Syntegalu V 7	bez Syntegalu V 7
	aktivační energi E_a [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	aktivační energie E_a [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]
A	35,8	66,471
B	36,4	62,771
C	26,7	56,8
D	31,0	66,6
E	38,8	61,3
F	35,7	77,1
G	28,0	59,9
H	30,3	69,1
průměr	32,8	65,0

RYCHLOSTNÍ KONSTANTY K

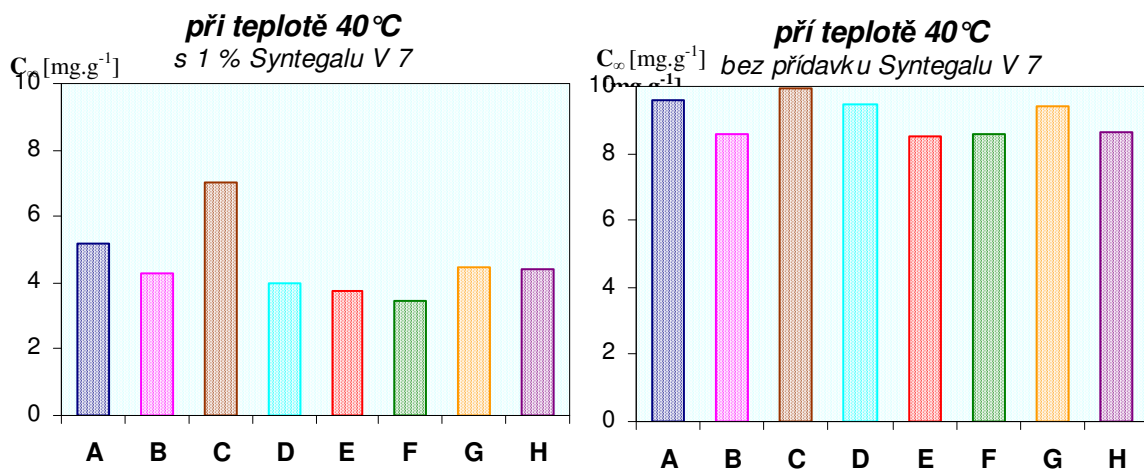
Obr.4.35.: Midlonová stálá modř E (1 %) - Porovnání rychlostních konstant K procesu barvení s 1 % Syntegalu V 7 a bez Syntegalu V 7.
Barveno při 40°C.



Obr.4.36.: Midlonová stálá modř E (1 %) - Porovnání rychlostních konstant K procesu barvení s 1 % Syntegalu V 7 a bez Syntegalu V 7.
7. Barveno při 60°C.

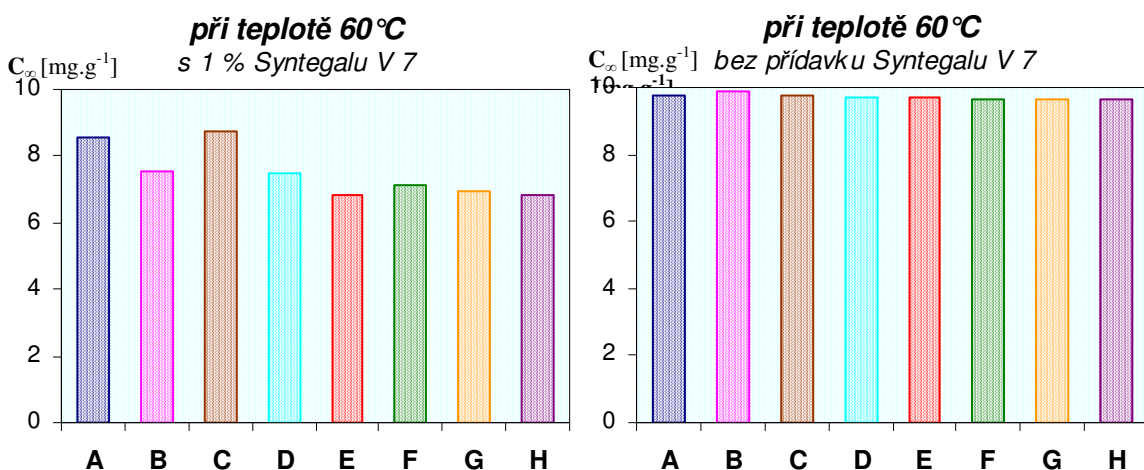


Obr.4.37.: Midlonová stálá modř E (1 %) - Porovnání rychlostních konstant K procesu barvení s 1 % Syntegalu V 7 a bez Syntegalu V 7.
Barveno při 80°C.

ROVNOVÁŽNÁ KONCENTRACE BARVIVA VE VLÁKNĚ -

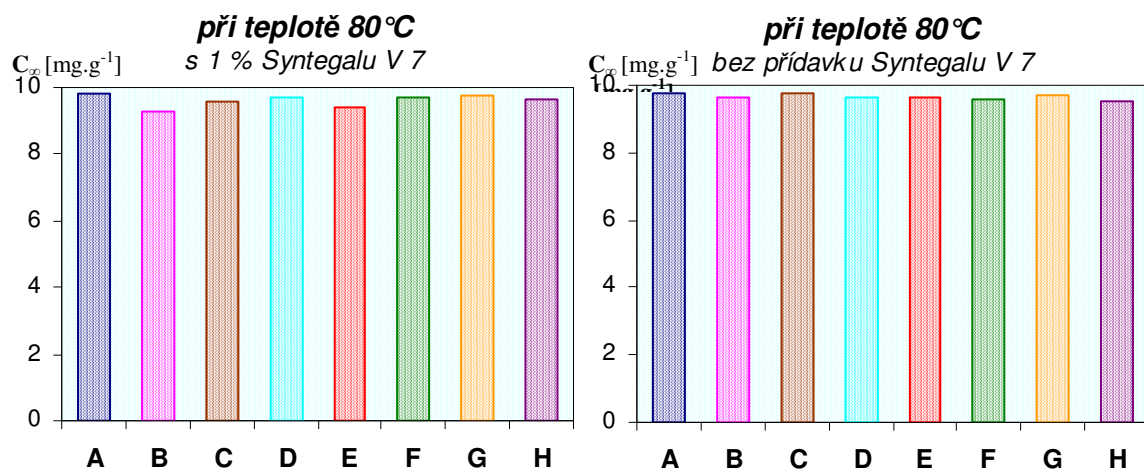
Obr.4.38: Midlonová stálá modř E (1 %) - Porovnání rovnovážných hodnot C_{∞} procesu barvení s 1 % Syntegalu V 7 a bez Syntegalu V 7.

Barveno při 40 °C



Obr.4.39: Midlonová stálá modř E (1 %) - Porovnání rovnovážných hodnot C_{∞} procesu barvení s 1 % Syntegalu V 7 a bez Syntegalu V 7.

Barveno při 60 °C



Obr.4.40: Midlonová stálá modř E (1 %) - Porovnání rovnovážných hodnot C_{∞} procesu barvení s 1 % Syntegalu V 7 a bez Syntegalu V 7.

Barveno při 80 °C

VLIV SYNTEGALU V 7

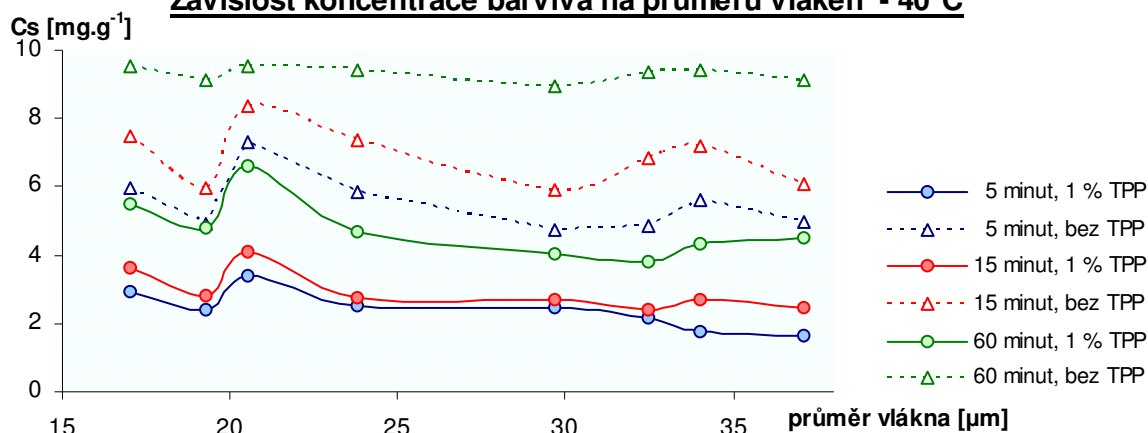
NA BAREVNOST VÝSLEDNÉHO VYBARVENÍ

Na následujících stánkách je hodnocen vliv Syntegalu V 7 konc. porovnáním koncentrace barviva ve vláknech C_s (obr.4.41 – 4.43) a K/S hodnot výsledného vybarvení (obr.4.44 – 4.47) s a bez přítomnosti výše jmenovaného TPP. Pro názornost jsou v každém grafu zobrazeny výsledky obou řad barvicích pokusů. V legendách grafů je místo celého názvu Syntegal V 7 konc. uváděno pouze označení TPP.

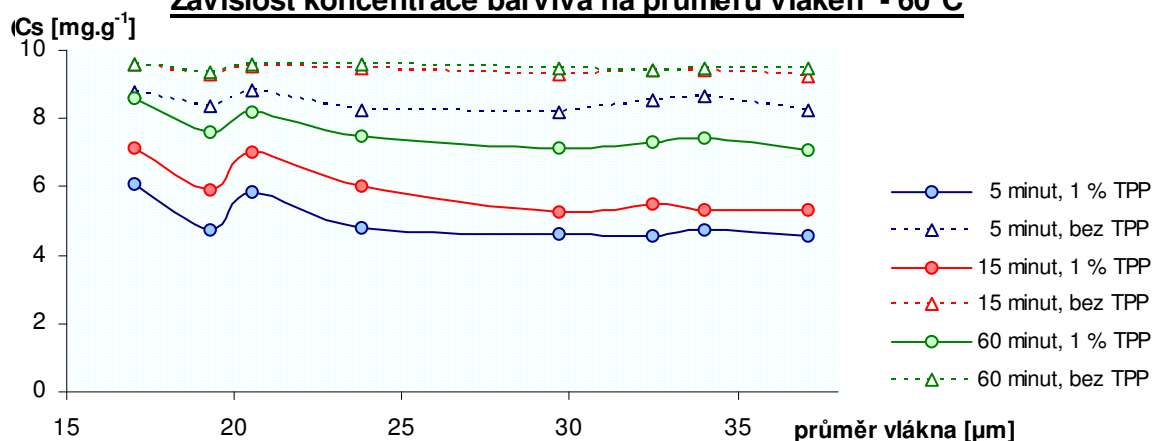
V některých případech bylo bez přídavku Syntegalu V 7 dosaženo dvojnásobné koncentrace barviva na vláknech ve srovnání s obdobným pokusem provedeným s přídavkem tohoto TPP. Těchto nejvýraznějších rozdílů bylo dosaženo při nejnižších teplotách (40°C). Čím blíže se systém blíží k rovnováze a čím barvení probíhalo za vyšší teploty, tím menší rozdíl byly mezi experimenty provedenými s TPP a bez něj.

Zajímavé výsledky poskytuje porovnání K/S hodnot získaných za obdobných podmínek barvení. Při stejné koncentraci barviva se u vzorků barvených bez a s TPP projevuje odlišná barevnost. Diskuse výsledků je v tomto případě komplikovanější, protože na sledovaných závislostech K/S hodnot na průměru vlákna se projevuje více dílčích jevů. Obecně lze pozorovat, že barevnost vzorků bez přítomnosti Syntegalu V 7 je za srovnatelných podmínek vyšší než u experimentů s přítomností Syntegalu V 7.

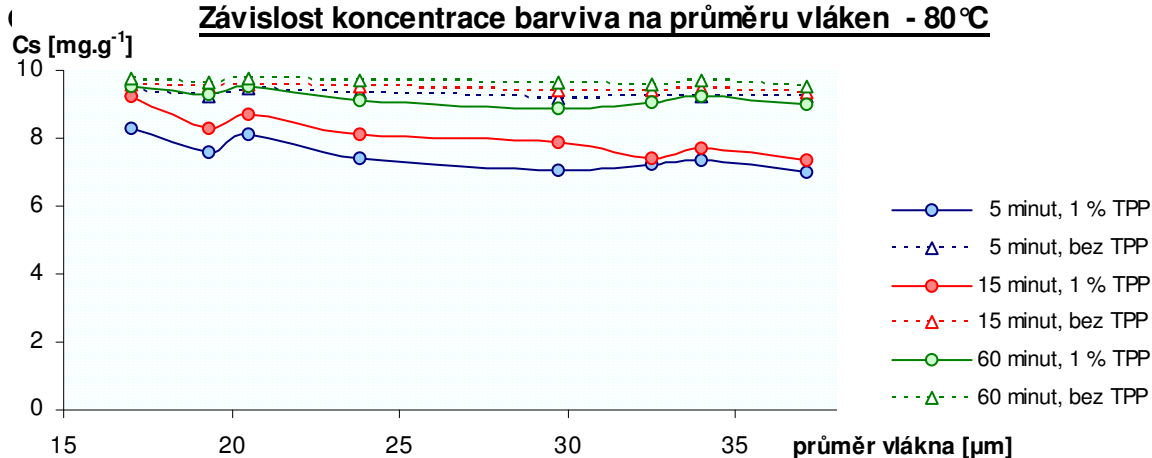
MIDLONOVÁ STÁLÁ MODŘ E

Závislost koncentrace barviva na průměru vláken - 40 °C

Obr. 4.41: Midlonová stálá modř E (1%) - Závislost C_s hodnot na velikosti průměru vlákna. Barveno při 40 °C. Zobrazeno pro časy 5, 15 a 60 minut.

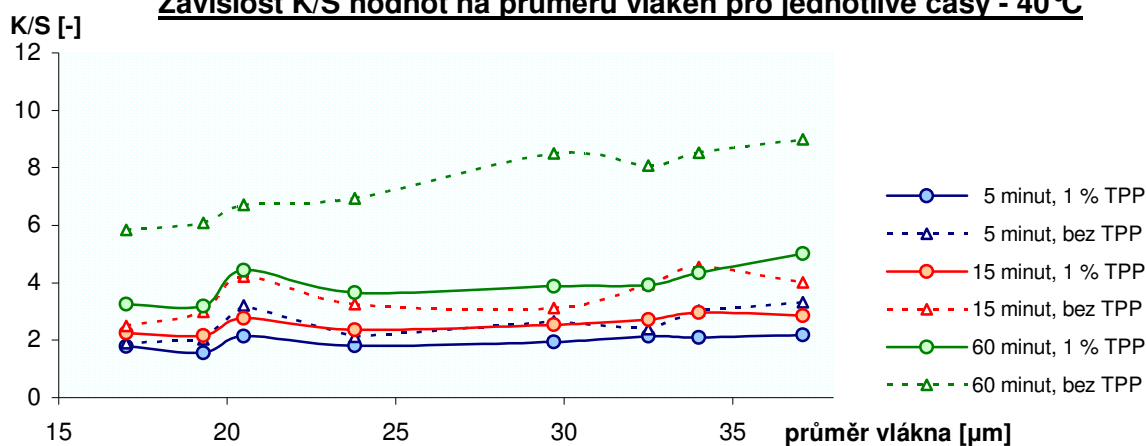
Závislost koncentrace barviva na průměru vláken - 60 °C

Obr. 4.42: Midlonová stálá modř E (1%) - Závislost C_s hodnot na velikosti průměru vlákna. Barveno při 60 °C. Zobrazeno pro časy 5, 15 a 60 minut.

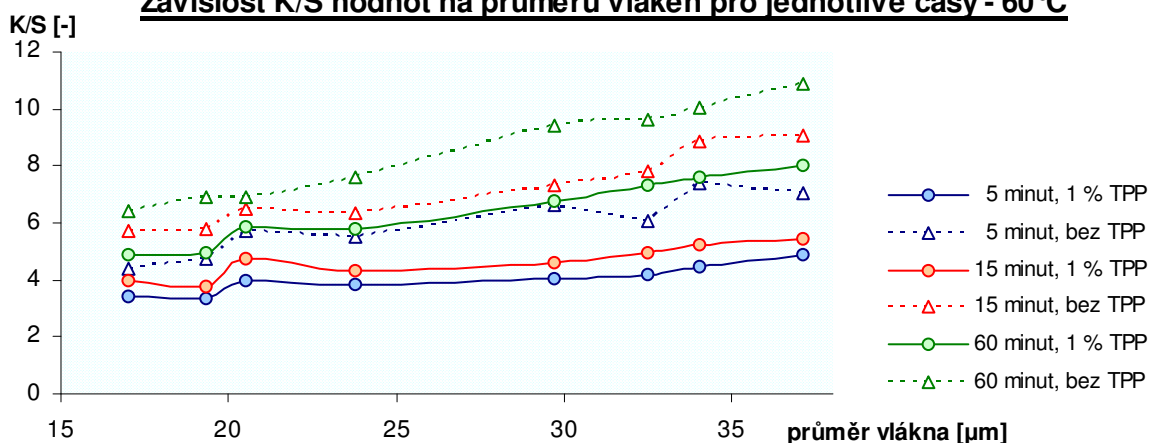
Závislost koncentrace barviva na průměru vláken - 80 °C

Obr. 4.43: Midlonová stálá modř E (1%) - Závislost C_s hodnot na velikosti průměru vlákna. Barveno při 80 °C. Zobrazeno pro časy 5, 15 a 60 minut.

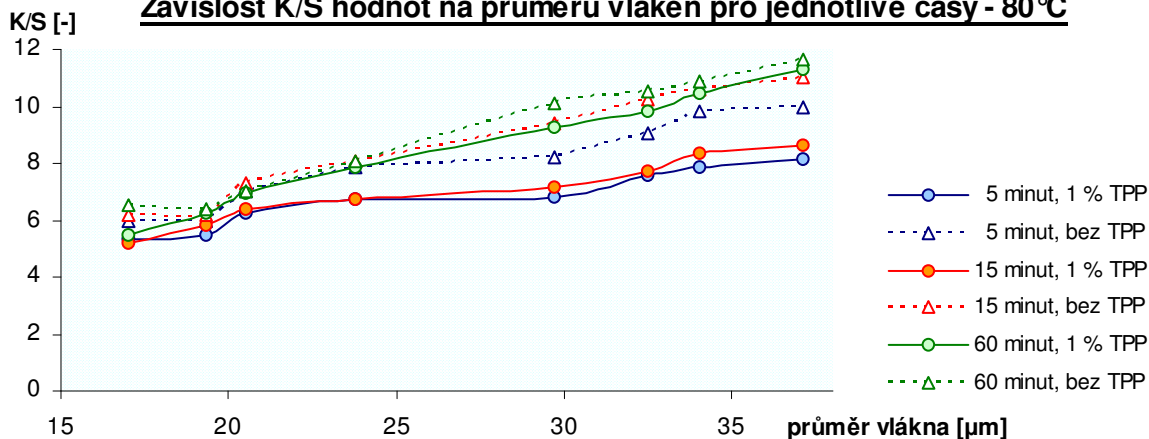
MIDLONOVÁ STÁLÁ MODŘ E

Závislost K/S hodnot na průměru vláken pro jednotlivé časy - 40°C

Obr. 4.44: Midlonová stálá modř E (1%) - Závislost K/S hodnot na velikosti průměru vlákn Barveno při 40°C. Zobrazeno pro časy 5, 15 a 60 minut.

Závislost K/S hodnot na průměru vláken pro jednotlivé časy - 60°C

Obr. 4.45: Midlonová stálá modř E (1%) - Závislost K/S hodnot na velikosti průměru vlákn Barveno při 60°C. Zobrazeno pro časy 5, 15 a 60 minut.

Závislost K/S hodnot na průměru vláken pro jednotlivé časy - 80°C

Obr. 4.46: Midlonová stálá modř E (1%) - Závislost K/S hodnot na velikosti průměru vlákn Barveno při 80°C. Zobrazeno pro časy 5, 15 a 60 minut.

VYHODNOCENÍ MIKROEGALITY VYBARVENÍ

Mikroegality byla sledována na vzorcích barvených při časech 5 a 60 minut při 80°C. V krátkém čase byla očekávána maximální neegalita díky vysoké rychlosti barvení. U 60 minut při 80°C se předpokládalo vyrovnaní neegalit v barvicí lázni. V obou případech je koncentrace barviva ve vláknech téměř stejná.

Pro ozřejmění působení Syntegalu V 7 byla mikroegality stanovena i na vzorcích barvených bez přítomnosti tohoto TPP.

Na následujících grafech (obr. 4.46 – 4-50) je mikroegality sledována jako závislost intenzity červené složky R (ze souřadnic RGB) na počtu pixelů, resp. na průměru vlákna v [μm] pro jednotlivé skupiny jemnosti A – H. I

Intenzitu je možné pomocí kalibrací PA folií přepočítat na koncentraci barviva v daném místě ve vláknech.

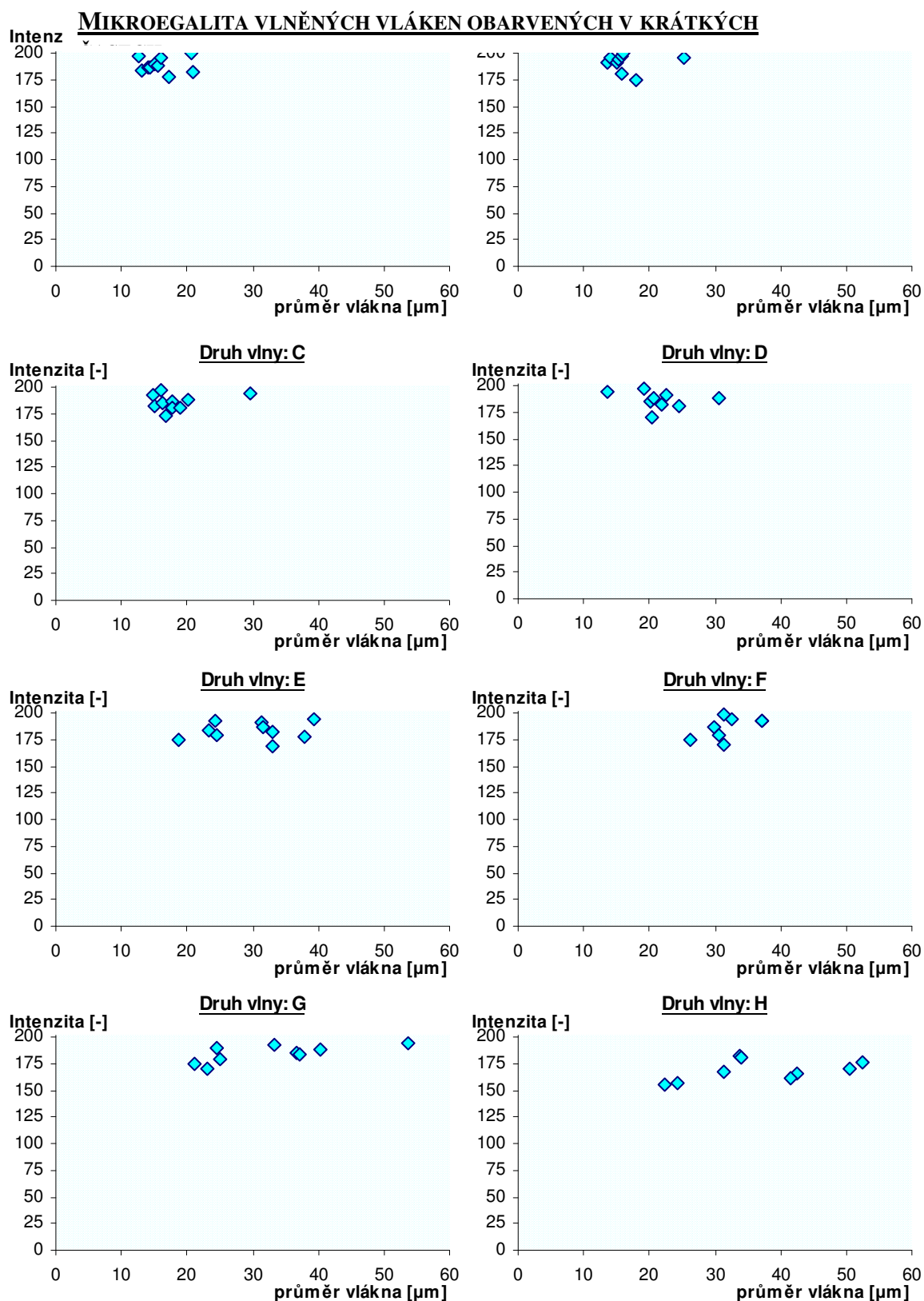
Podle teorie by tlustší vlákna měla při stejné koncentraci absorbovat více záření a mít nižší intenzitu. Toto tvrzení se však neprokázalo. Mikroegality je dána rozptylem dat (intenzit) ve směru svislém k ose.

Vzorky vlny barvené 5 minut při 80°C

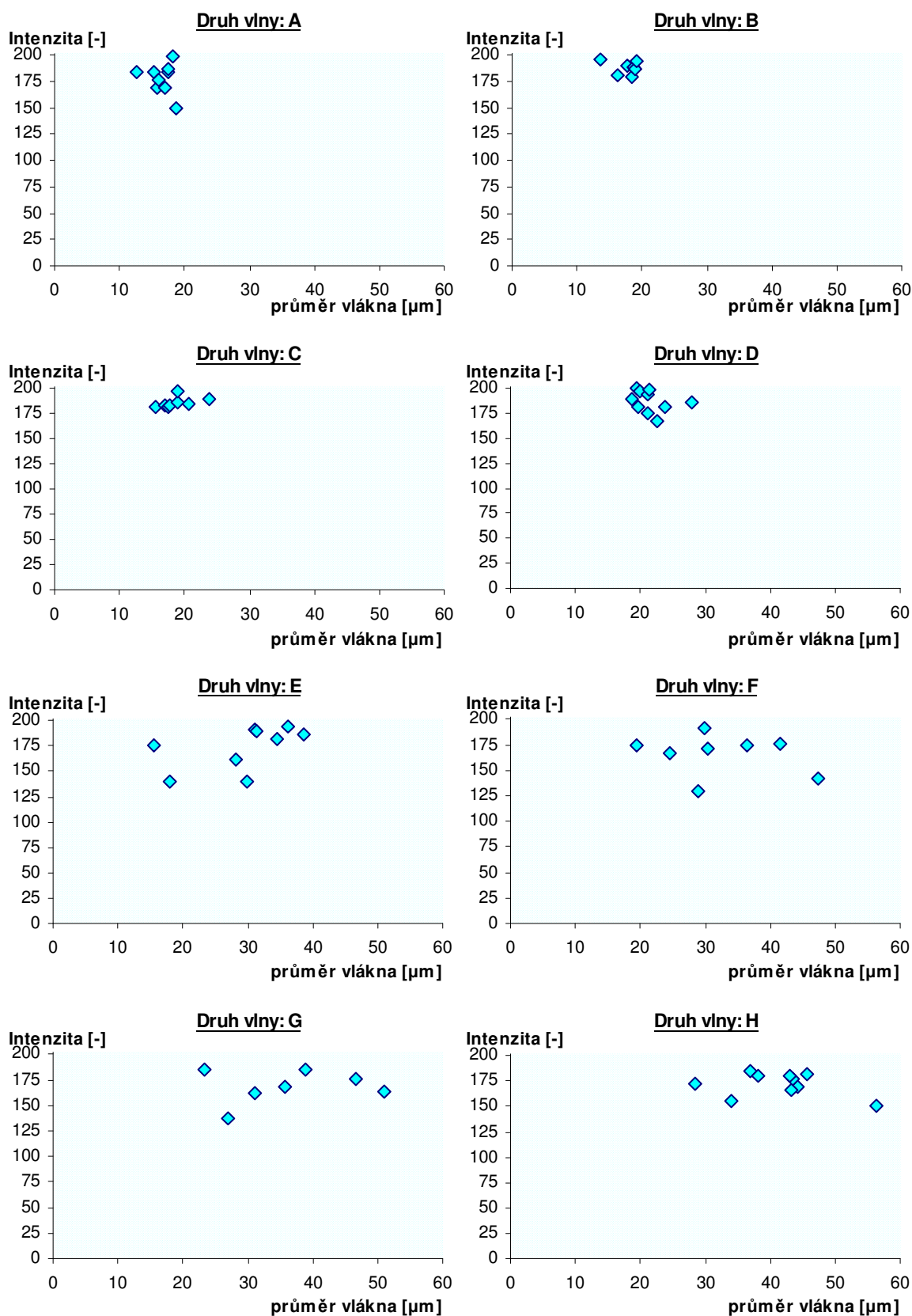
Větší rozptyl intenzit vlákna barvená bez Syntegalu V 7 než vlákna barvená za přítomnosti Syntegalu V 7. z toho vyplývá, že vybarvení se Syntegalem V 7 je egálnější. Na základě teorie barevnosti melanží lze tedy vysvětlit vliv Syntegalu V 7 na barevnost obarvených vláken.

Vzorky vlny barvené 60 minut při 80°C

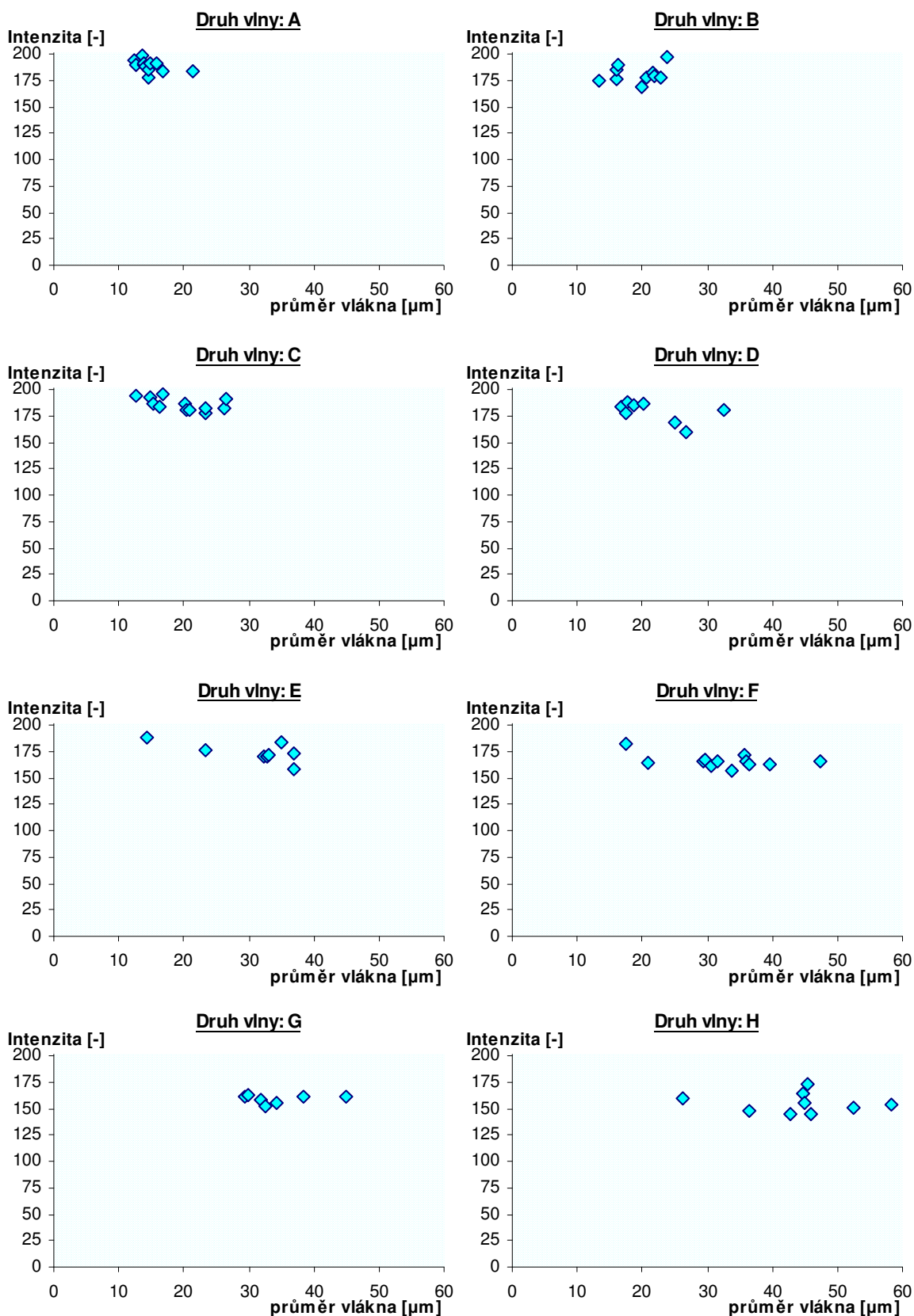
Mikroegality obou typů vzorků je přibližně stejná. Je dosaženo egálního vybarvení. Zbývající neegalities jsou způsobeny morfologií vláken a pravděpodobně je nelze dalším barvením vyrovnat. U grafů pokusů bez Syntegalu V 7 jsou patrné nižší hodnoty intenzit než u pokusů barvených se Syntegalem V 7 v barvicí lázni.



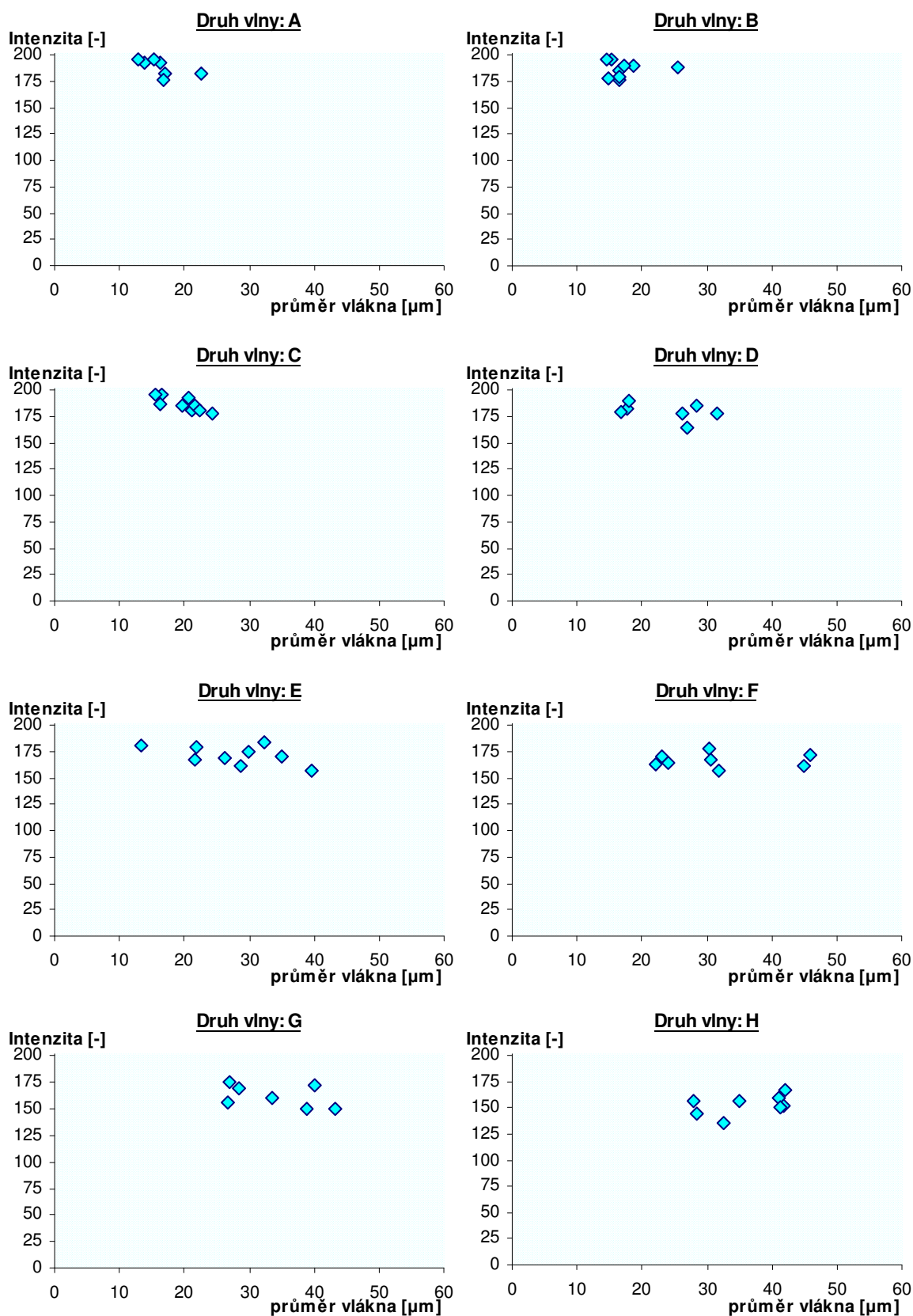
Obr. 4.47: Mikroegalita vlněných vláken A – H, obarvených Midlonovou stálou modří E (1 %) při teplotě 80°C, v čase 5 minut, za přítomnosti 1 % Syntegalu V 7.



Obr. 4.48: Mikroegality vlněných vláken A – H, obarvených Midlonovou stálou modří E (1 %) při teplotě 80°C, v čase 5 minut, bez přítomnosti Syntegalu V 7.

MIKROEGALITA VLNĚNÝCH VLÁKEN OBARVENÝCH V DLOUHÝCH

Obr. 4.49: Mikroegalita vlněných vláken A – H, obarvených Midlonovou stálou modří E (1 %) při teplotě 80°C, po dobu 60 minut, za přítomnosti 1% Syntegalu V 7.



Obr. 4.50: Mikroegality vlněných vláken A – H, obarvených Midlonovou stálou modří E (1 %) při teplotě 80°C, po dobu 60 minut, bez přítomnosti Syntegalu V 7.

ZÁVĚR

V rámci této práce bylo provedeno barvení vlněných vláken silně kyselým barvivem (Egacidová oranž GG) a slabě kyselým barvivem (Midlonovou stálou modří E) při teplotách 40°C, 60°C a 80°C. Byly obarveny vzorky vlny, které se lišily jemností vláken (průměrné hodnoty tloušťky vláken: 17,0 – 37,1 µm).

Proces barvení byl sledován a kvantifikován pomocí barviva zbylého v lázni. Pro vyhodnocení rychlosti a rovnováhy sorpce barviva byla zvolena Vickerstaffova hyperbolická funkce, která procházela přijatelně experimentálními daty.

- Hypotéza, která předpokládala rychlejší barvení u jemnějších vláken nebyla prokázána. Za pravděpodobnou příčinu těchto výsledků lze považovat odlišnou morfologii testovaných vláken.
- Rovnovážné vytažení barviva z lázně bylo vyšší u vláken nižšího průměru.

Oba tyto jevy lze vysvětlit rozdílnou morfologií vlněných vláken různých průměrů.

Spolu s teplotní závislostí rychlosti barvení byly stanoveny aktivační energie pro obě použítá barviva, pro jednotlivé druhy vlněného materiálu. Aktivační energie Egacidové oranže GG (barveno se Syntegalem V 7 v barvící lázni) byly vyšší.

Bylo zjištěno, že aktivační energie je prakticky nezávislá na průměru vlákna.

Dále byla v diplomové práci sledována barevnost vlněných vzorků a její změny v průběhu barvení. Přestože koncentrace barviva ve vlákně vykazovala při barvících pokusech jen mírnou závislost na jemnosti vláken, byly rozdíly v K/S hodnotách (resp. v remisních hodnotách) značné. Vzorky hrubé vlny se při stejné koncentraci barviva jevily výrazně tmavší než vzorky jemné vlny.

V části diplomové práce zaměřené na sledování vlivu přítomnosti egalizačního prostředku Syntetgalu V 7 při barvení vlněných vláken Midlonovou stálou modří E (1%) byly provedeny experimenty kvantifikující vliv tohoto TPP v barvící lázni.

Byla analyzována kinetika a rovnováhu sorpce barviva., stanoveny aktivační energie a sledována výsledná barevnost (/K/S hodnoty). Výsledky byly hodnoceny porovnáním obou řad experimentů.

Byla prokázána vyšší barevnost vzorků obarvených s přítomností Syntetgalu V 7 v barvící lázni při stejné koncentraci barviva ve vlákně. Tento rozdíl byl diskutován.

Stanovené aktivační energie obou provedených řad experimentů u Midlonové stálé modře E se značně lišily. Bylo zjištěno, že Syntegal V 7 svou přítomností v barvící lázni snižuje aktivační energii barvení až o polovinu.

Dále byl vliv egalizačního prostředku Syntegalu V 7 porovnáván z hlediska equality vybarvení. Experimentálně byla sledována distribuce barviva mezi jednotlivými vlákny, byl zaveden pojem „mikroegalita vybarvení“. Mikroegalita vláken byla sledována měřením pomocí systému obrazové analýzy LUCIA G. Byla provedena kalibrace umožňující přepočet změřených intenzit na skutečné koncentrace barviva ve vláknech.

S ohledem na malé množství proměřených vláken (6 – 10 měření) z každého experimentu, nelze získaná data považovat za dostatečně vypovídající.

Pomocí této metody byla prokázána vyšší egalita vybarvení u pokusů se Syntegalem V 7 konc.

SEZNAM LITERATURY

- [1] ROUETTE H. K.: Encyclopedia Of Textile Finishing, Springer – New York, 2001
- [2] MILITKÝ J.: Textilní vlákna (klasická a speciální), skriptum TU Liberec, 2002
- [3] STANĚK, J.: Hynčicová, J., Kovačič, V., Nauka o textilních materiálech, 1.díl, 2. část, Struktura a získávání vláken, VŠST Liberec, Liberec 1986
- [4] KRYŠTŮFEK, J.: Fyzikálně-chemické jevy při barvení různě poškozených vln, Zprava o plnění dílčího úkolu státního výzkumného úkolu D-O-11-29/2b, 1965,
- [5] KOLÁŘ, J., NAVRÁTIL, J.: Textilní zbožíznalství, 1. díl – Vlákná, technologie, tkaniny, Merkur, Vimperk, 1968
- [6] MACHAŇOVÁ D.: Přednášky z předmětu Předúprava textilií na TU Liberec, zimní semestr 2003/2004
- [7] HOFER A.: Stoffe 1, Deutscher Fachverlag GmbH, Frankfurt am Mein, 2000
- [8] STRECKÝ, J.: Textilné tovaroznaectvo, Alfa, Bratislava 1982
- [9] LEWIS, D. M.: Wool dyeing, Society of Dyers and Colourists, Leeds, 1992, ISBN 0 90195653 8
- [10] SIMPSON, W.S.: Wool: Science and technology, Woodhead publishing, Cambridge, 2002
- [11] KRYŠTŮFEK, J., WIENER, J.: Barvení textilií - skripta, Liberec, 2005
- [12] Andar: Natur fibre story [online] [citováno 15.12.2006] Dostupné na [www: http:// www.andar.co.nz/About/NaturalFibre.asp](http://www.andar.co.nz/About/NaturalFibre.asp)
- [13] HLADÍK,V. a kol.: Textilní vlákna, SNTL, Praha 1970
- [14] Natur fiber, [online] [citováno 16.12.2006] Dostupné na [www: http://www.chem.sci.gu.edu.au/spm/images/NatFib/natfib.htm](http://www.chem.sci.gu.edu.au/spm/images/NatFib/natfib.htm)
- [15] CANESIS NETWORK LTD: Wool – the natural fibre, New Zealand, [online] [citováno 16.12.2006] Dostupné na [www: http://www.canesis.com/Documents/Wool_natural_fibre.pdf](http://www.canesis.com/Documents/Wool_natural_fibre.pdf)
- [16] DANNEFELD, G.: Die Wollfaser, Chemische und Bekleidungs- physiologische Eigenschaften, Aulis -Verlag Deubner, Köln, 1989
- [17] Alarwool S.L: Neustra lana [online] [citováno 15.12.2006] Dostupné na [www: http://www.alarwool.com/Bienvenido/Nuestra_lana/nuestra_lana.html](http://www.alarwool.com/Bienvenido/Nuestra_lana/nuestra_lana.html)
- [18] PASTERNAK R., VLACH P.: Barvení živočišných a syntetických vláken, Liberec, 2004
- [19] FELIX, V.: Chemická technologie textilní, Barvení vlny a směsového materiálu, SNTL, Praha, 1959

-
- [20] JONES I. N.: Hair Structure Anatomy and Comparative Anatomy, Elsevier Science, New York, 2001, s.98
- [21] ČERVENKA, O., DĚDEK, V., FERLES, M.: Organická chemie, 2. vydání, SNTL/ALFA, Praha 1980 ISBN 04 - 609 - 80
- [22] BLAŽEJ, A., Šutá,Š.: Vlastnosti textilních vláken, ALFA, Bratislava, 1982
- [23] HEARLE J.W.S.: International Journal of Biological Macromolecules, 2000
- [24] McCLOGHRY, C.E., UPHILL, G.C.: New Zealand Journal of Agricultural research, the Royal Society of New Zealand, 1997, s.126
- [25] KRYŠTŮFEK J., MACHAŇOVÁ D., ODVÁRKA J., PRÁŠIL M.: Technologie zušlechťování, skriptum TU Liberec, 2002
- [26] ZAHRADNÍK, M.: Barviva používaná v technické praxi, SNTL, Praha, 1986
- [27] ARIENT, J.: Přehled barviv, SNTL, Praha, 1968
- [28] KOLEKTIV AUTORŮ: Příručka pro textilní barvíře a tiskaře, SPODB, Praha, 1976
- [29] BORODKIN V. F.: Chemie organických barviv, SNTL, Praha, 1987
- [30] ENASPOL: Syntegal V 7 konc. – informační list, formát pdf [online] [citováno 15.12.2006] Dostupné na www: <http://www.enapol.cz/produkty>
- [31] McGregor, R.: Teoretical and practical dyeing models, Raleigh, North Carolina, 2001
- [32] IVANOVÁ, M.: Vliv průřezu přírodních vláken na jejich barvitelnost a barevnost, Diplomová práce, Liberec, 2003
- [33] DOSTÁLOVÁ, M., KŘIVÁNKOVÁ, M.: Základy textilní a oděvní výroby, TUL Liberec, Liberec, 1998
- [34] KOVAČIČ V.: Textilní zkušebnictví, díl I., TUL Liberec, Liberec 2004
- [35] ČSN 80 0240: Vlna. Stanovení průměru vláken metodou mikroprojekce
- [36] ČSN 80 0242: Vlna. Stanovení průměru vláken v proudu vzduchu
- [37] ČSN EN ISO 1973: Textilní vlákna – Zjišťování délkové hmotnosti – Gravimetrická a vibroskopická metoda
- [38] KRYŠTŮFEK J., TOMÁŠKOVÁ H.: Barvení vlny za teploty kolem 80 °C, Textil, 1970, Roč.25
- [39] Ústav pro perspektivní technologické studie: referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro textilní průmysl, Sevilla, 2002
- [40] Hladík V. a kol.: Textilní barvířství, SNTL, Praha, 1982
- [41] RAIS, J.: Základní barvířské výpočty, SNTL, Praha, 1968
- [42] BLAŽEJ, A. a kol: Tenzidy, ALFA, Bratislava, 1977
- [43] CHVALINOVÁ, R.: Vliv jemnosti vlněných vláken na jejich barvitelnost a barevnost, Bakalářská práce, TUL Liberec, Liberec, 2005
- [44] VIK, M.: Základy měření barevnosti I. díl, 1.vyd., TU Liberec, 1995
-

- [45] KUBELKA, P., MUNK, F.: Z. Tech. Physik 12, 1931, 593
- [46] KUBELKA, P.: J. Opt. Soc. Am. 38, 1948, 448
- [47] Kryštůfek J., Wiener J.: Vliv fyzikálních vlastností vláken na změnu intenzity odstínu, 8. National conference Strutex, 3. - 4. December 2001, Liberec,
- [48] NECKÁŘ, B.: Příze - tvorba, struktura, vlastnosti, SNTL, Praha, 1990
- [49] NECKÁŘ, B.: Morfologie a strukturní mechanika obecných vlákenných útvarů, skriptum TU Liberec, 2001
- [50] WIENER, J.: Radiální distribuce barviva ve vlákně a její vliv na barevnost, Doktorská práce, 2001
- [51] GERI, I.: Mag. Textiltech., 34, 1981, 241
- [52] SCHREINER, G., KEMTEN, W.: Melliand Textilberichte., 9, 1990, 686-687
- [53] WIENER, J.: The Dependence of a Colouration on a Concentration Profile - Model of Fabric Remision, 4. mezinárodní konference Textile Science 2000, TU Liberec, 2000
- [54] WIENER, J. - ŠVAGERKA, T.: Testing the Interpretation of New Designed Model of Reflexctance Values, 4. mezinárodní konference Textile Science 2000, TU Liberec, 2000
- [55] WIENER, J., VACKOVÁ, V.: Zjišťování rozložení barviva v průřezu vlákna, Transfer 99, 7.-8.6. 1999, Brno
- [56] KALOUS, V.: Metody chemického výzkumu, SNTL Praha 1987
- [57] RAIS, J., Militký, J.: Textil 30, 100, 1975
- [58] GAVRIE, W. M., Neale, S.M.: Trans. Faraday Soc. 34, 1938
- [59] <http://www.ostacolor.cz/produkty/barviva/egacid08.htm>
- [60] OSTACOLOR a.s.: Midlon, Egacid, Rybacid, Ostacolor a. s., Pardubice, 1995
- [61] MARŠÁLKOVÁ M.: návody na cvičení ze ZVT, 2003,
- dostupné z
- <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm>
- [62] Laboratory Imagin s.r.o: Lucia G analýza obrazu, [online] [citováno 14.12.2006] dostupné na [www http://www.lim.cz](http://www.lim.cz)
- [63] PLACHÝ, R.: metody mikroskopie, [online] [citováno 15.12.2006] dostupné na [www http://biologie.upol.cz/mikroskopie](http://biologie.upol.cz/mikroskopie)
- [64] WIENER, J.: Doktorská práce, Radiální distribuce barviva ve vlákně, Liberec, 2002
- [65] FOLTÝN J.: Příruční tabulky pro chemiky-vlákaře, SNTL, Praha, 1975

PŘÍLOHY

Distribuci jemností vláken u jednotlivých druhů

vln zde charakterizují:

- množství proměřených vláken
- střední hodnota průměru vláken
- směrodatná odchylka
- variační koeficient
- podíl vláken s průměrem větším než 30 μm
- podíl vláken s průměrem menším než 100 μm
- maximální hodnota tvořící 1% z proměřených vláken

Distribuční křivka a její charakteristika:

- Maximum
- Kvantil $X_{0,90}$
- Kvantil $X_{0,75}$
- Medián $X_{0,50}$
- Kvantil $X_{0,25}$
- Kvantil $X_{0,10}$
- Minimum

Na následujících stránkách jsou tato data uvedena v podobě tabulek a grafů pro každou skupinu vláken jednotlivě. Tyto informace jsou doplněny záběry z elektronového mikroskopu¹³, a to jak podélného tak příčného řezu.

¹³ Činnost rastrovacího elektronového mikroskopu je založena na použití úzkého svazku elektronů emitovaných ze žhavené katody (primární elektrony) a urychlovaných v elektronové trysce, které jsou dále zpracovány elektromagnetickými čočkami a rozmítány po povrchu pozorovaného objektu (rastrování). Interakcí elektronového svazku s povrchem pozorovaného objektu vznikají sekundární elektrony (zároveň s fotony, odraženými elektrony, aj.). Ty jsou detekovány a zesíleny. Modulují jas elektronového paprsku v pozorovací obrazovce, na které vznikne obraz odpovídající povrchu pozorovaného vzorku.

Vlákna byla zpevněna gumovou hadičkou, seříznuta na délku 1-2 mm a připevněna oboustranně lepící páskou na nosný stolek, který byl umístěn do přístroje SCD 030 a naprášen tenkou vrstvou zlata (10 - 30 nm). Takto připravený vzorek byl vložen do rastrovacího elektronového mikroskopu.

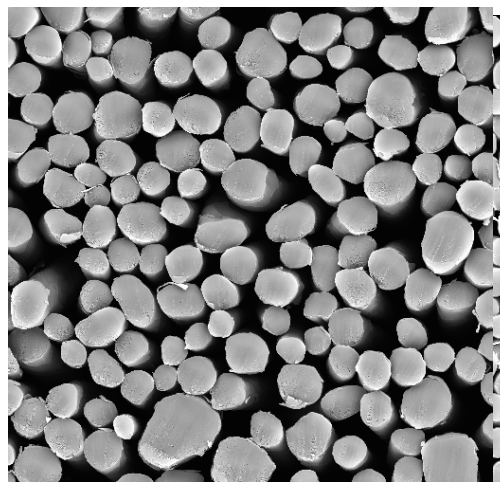
POUŽITÝ MATERIÁL A**Po**

Množství proměřených vláken:

7

Průměr vláken:

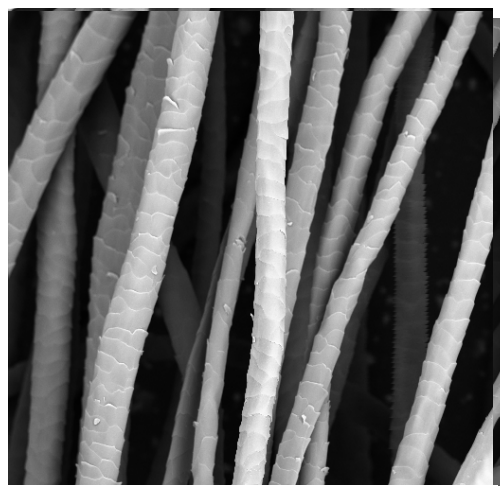
Střední hodnota:	20,5 μm
Směrodatná odchylka:	4,6 μm
Variační koeficient:	22,4 %
Podíl vláken s $d < 30 \mu\text{m}$:	97,1 %
Podíl vláken s $d > 100 \mu\text{m}$:	0,0 %
1% svazků delších než:	33,1 μm



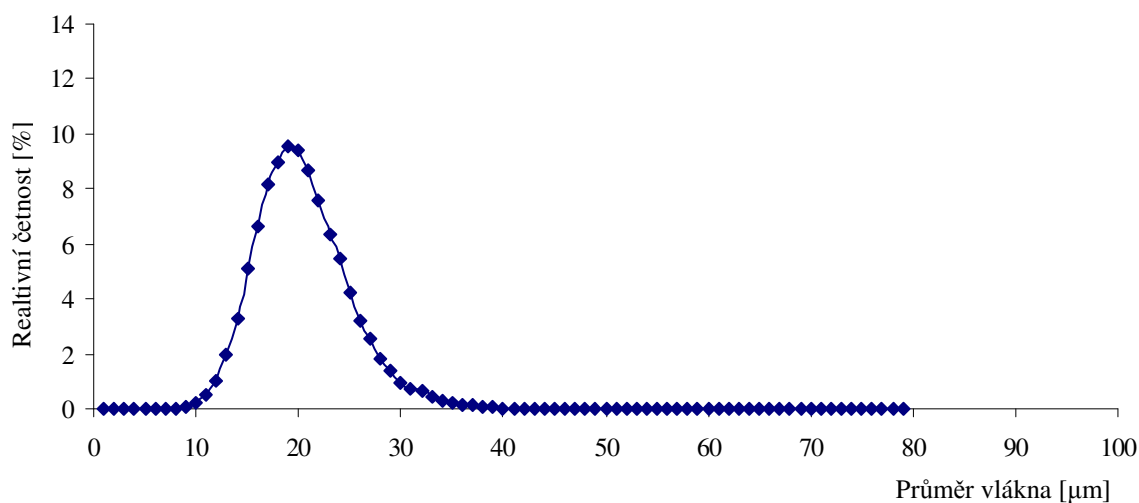
Obr. C.1: Materiál C - Příčný pohled

R**Charakteristika distribuční funkce:**

Maximum:	51,0 μm
Kvantil $X_{0,90}$:	25,9 μm
Kvantil $X_{0,75}$:	22,6 μm
Medián $X_{0,50}$:	19,5 μm
Kvantil $X_{0,25}$:	16,8 μm
Kvantil $X_{0,10}$:	14,6 μm
Minimum:	6,0 μm

Po

Obr. C.2: Materiál C - Podélný pohled

Distribuční křivka

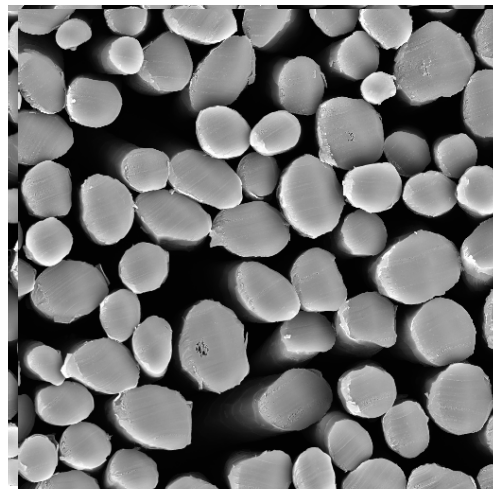
Obr. C.3: Distribuce průměrů vláken v materiálu C

C**POUŽITÝ MATERIÁL D**

Množství proměřených vláken: 11 687

Po***Průměr vláken:******Průměr vláken:***

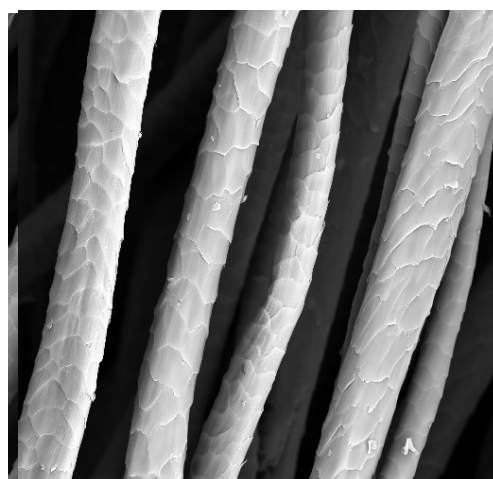
Střední hodnota:	32,5 μm
Směrodatná odchylka:	8,7 μm
Variační koeficient:	26,7 %
Podíl vláken s $d < 30 \mu\text{m}$:	44,2 %
Podíl vláken s $d > 100 \mu\text{m}$:	0,0 %
1% svazků delších než:	54,6 μm



Obr. F.1: Materiál F - Příčný pohled

I***Charakteristika distribuční funkce:***

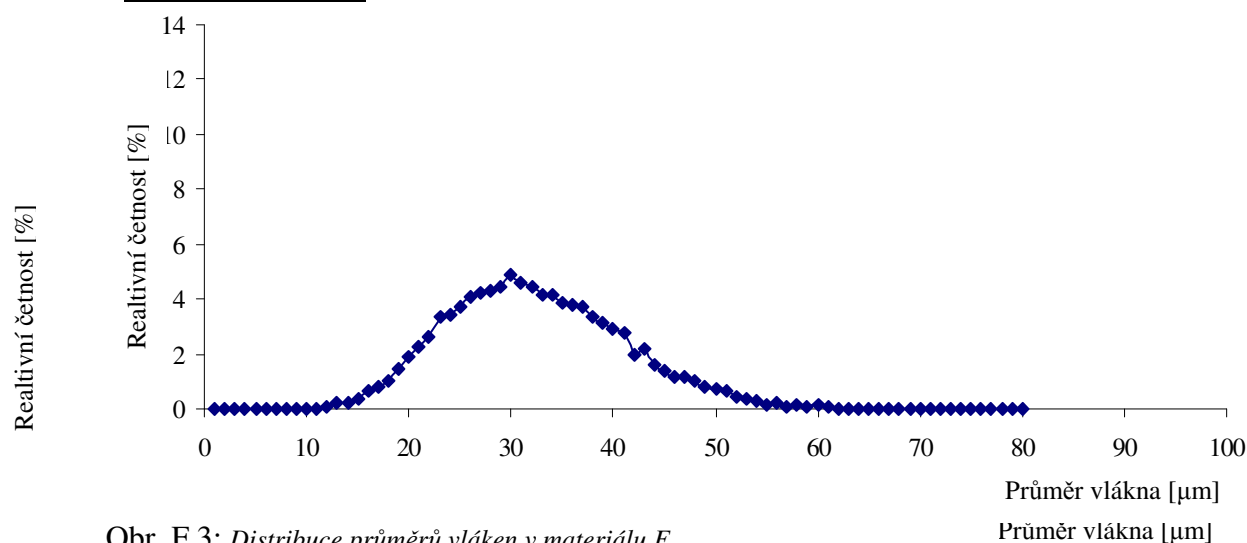
Maximum:	80,0 μm
Kvantil $X_{0,90}$:	43,5 μm
Kvantil $X_{0,75}$:	37,6 μm
Medián $X_{0,50}$:	31,3 μm
Kvantil $X_{0,25}$:	25,7 μm
Kvantil $X_{0,10}$:	21,4 μm
Minimum:	10,0 μm



Obr. F.2: Materiál F - Podélný pohled

Po

=

Distribuční křivka

Obr. F.3: Distribuce průměrů vláken v materiálu F
 Obr. E.5: Distribuce průměrů vláken v materiálu E

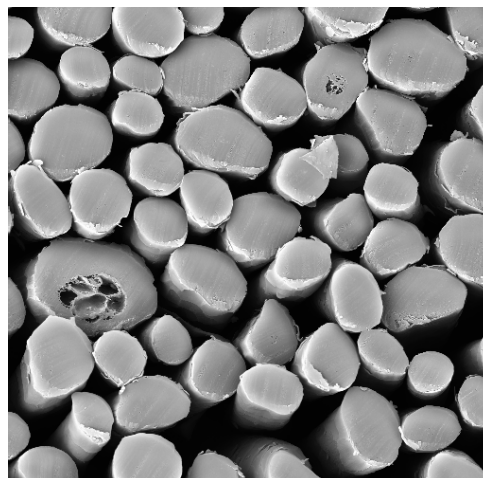
MATERIÁL F**POUŽITÝ MATERIÁL G**

Po Množství proměřených vláken: 15 208

U

Průměr vláken:

Střední hodnota:	34,0 μm
Směrodatná odchylka:	9,1 μm
Variační koeficient:	26,8 %
Podíl vláken s $d < 30 \mu\text{m}$:	37,5 %
Podíl vláken s $d > 100 \mu\text{m}$:	0,0 %
1% svazků delších než:	56,3 μm

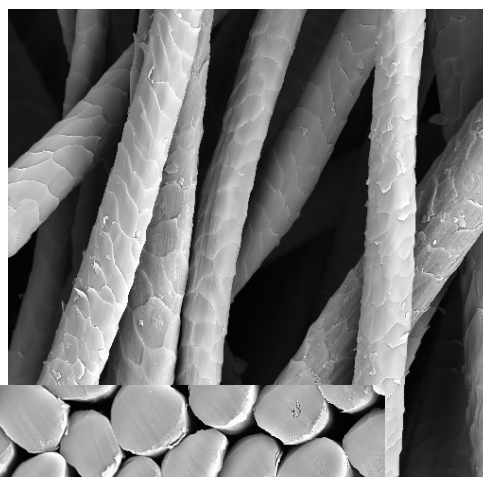


Obr. G.1: Materiál G - Příčný pohled

E

Charakteristika distribuční funkce:

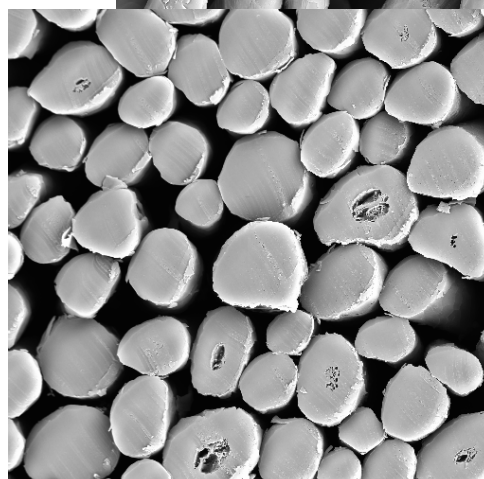
Maximum:	113,0 μm
Kvantil $X_{0,90}$:	45,5 μm
Kvantil $X_{0,75}$:	39,3 μm
Medián $X_{0,50}$:	32,9 μm
Kvantil $X_{0,25}$:	27,1 μm
Kvantil $X_{0,10}$:	22,2 μm
Minimum:	8,0 μm



Množství proměřených vláken: 13 196

Průměr vláken:

Střední hodnota:	37,1 μm
Směrodatná odchylka:	10,1 μm
Variační koeficient:	27,3 %
Podíl vláken s $d < 30 \mu\text{m}$:	27,0 %
Podíl vláken s $d > 100 \mu\text{m}$:	0,0 %
1% svazků delších než:	62,1 μm



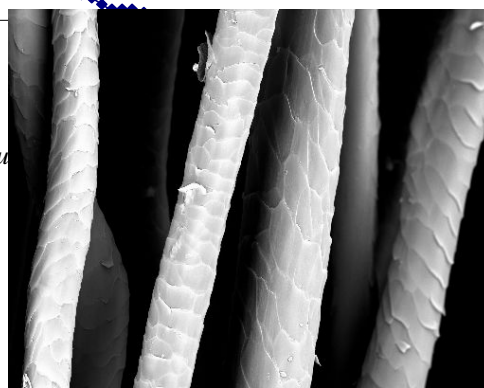
hled

Obr. H.1: Materiál H - Příčný pohled

Charakteristika distribuční funkce:

Maximum:	120,0 μm
Kvantil $X_{0,90}$:	49,7 μm
Kvantil $X_{0,75}$:	43,0 μm
Medián $X_{0,50}$:	36,0 μm
Kvantil $X_{0,25}$:	29,3 μm
Kvantil $X_{0,10}$:	24,0 μm
Minimum:	4,0 μm

materiálu



na [μm]

119

PŘÍLOHY

PŘÍLOHA 1

Distribuci jemností vláken u jednotlivých druhů vln zde charakterizují:

- množství proměřených vláken
- střední hodnota průměru vláken
- směrodatná odchylka
- variační koeficient
- podíl vláken s průměrem větším než 30 μm
- podíl vláken s průměrem menším než 100 μm
- maximální hodnota tvořící 1% z proměřených vláken

Distribuční křivka a její charakteristika:

- Maximum
- Kvantil $X_{0,90}$
- Kvantil $X_{0,75}$
- Medián $X_{0,50}$
- Kvantil $X_{0,25}$
- Kvantil $X_{0,10}$
- Minimum

Na následujících stránkách jsou tato data uvedena v podobě tabulek a grafů pro každou skupinu vláken jednotlivě. Tyto informace jsou doplněny záběry z elektronového mikroskopu¹⁴, a to jak podélného tak příčného řezu.

¹⁴ Činnost rastrovacího elektronového mikroskopu je založena na použití úzkého svazku elektronů emitovaných ze žhavené katody (primární elektrony) a urychlovaných v elektronové trysce, které jsou dále zpracovány elektromagnetickými čočkami a rozmítány po povrchu pozorovaného objektu (rastrování). Interakcí elektronového svazku s povrchem pozorovaného objektu vznikají sekundární elektrony (zároveň s fotony, odraženými elektrony, aj.). Ty jsou detekovány a zesíleny. Modulují jas elektronového paprsku v pozorovací obrazovce, na které vznikne obraz odpovídající povrchu pozorovaného vzorku.

Vlákna byla zpevněna gumovou hadičkou, seříznuta na délku 1-2 mm a připevněna oboustranně lepící páskou na nosný stolek, který byl umístěn do přístroje SCD 030 a naprášen tenkou vrstvou zlata (10 - 30 nm). Takto připravený vzorek byl vložen do rastrovacího elektronového mikroskopu.

POUŽITÝ MATERIÁL A**Po**

Množství proměřených vláken:

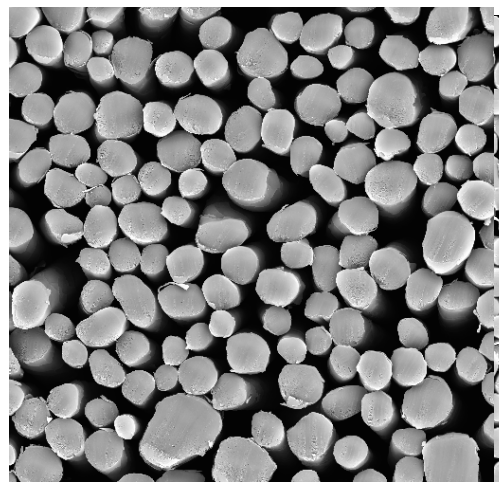
Průměr vláken:

Střední hodnota:	20,5 μm
Směrodatná odchylka:	4,6 μm
Variační koeficient:	22,4 %
Podíl vláken s $d < 30 \mu\text{m}$:	97,1 %
Podíl vláken s $d > 100 \mu\text{m}$:	0,0 %
1% svazků delších než:	33,1 μm

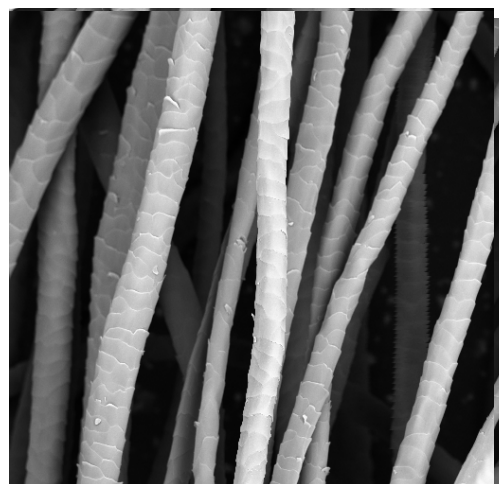
—

R**Charakteristika distribuční funkce:**

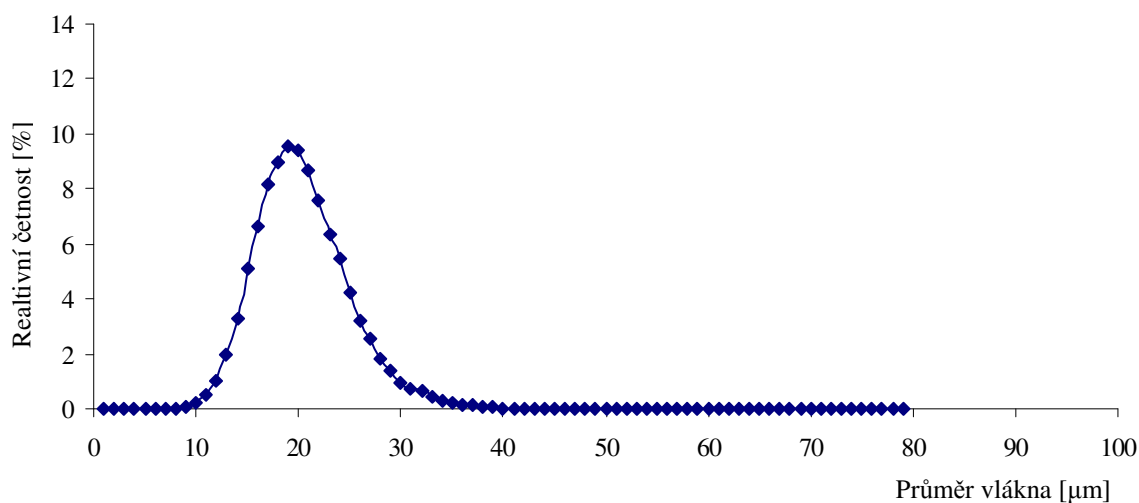
Maximum:	51,0 μm
Kvantil $X_{0,90}$:	25,9 μm
Kvantil $X_{0,75}$:	22,6 μm
Medián $X_{0,50}$:	19,5 μm
Kvantil $X_{0,25}$:	16,8 μm
Kvantil $X_{0,10}$:	14,6 μm
Minimum:	6,0 μm

Po

Obr. 3.7: Materiál C - Příčný pohled



Obr. 3.8: Materiál C - Podélný pohled

Distribuční křivka

Obr. 3.9: Distribuce průměrů vláken v materiálu C

C**POUŽITÝ MATERIÁL D**

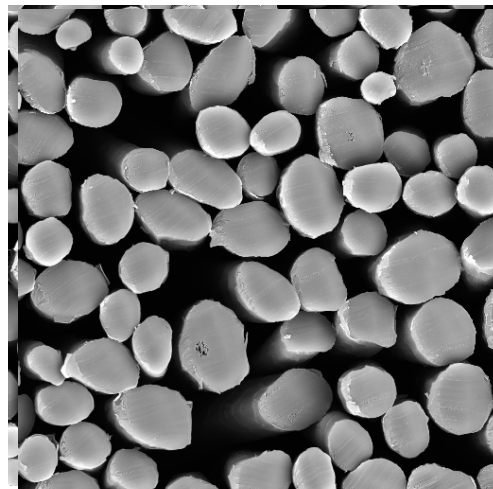
Množství proměřených vláken: 11 687

Po

Průměr vláken:

Průměr vláken:

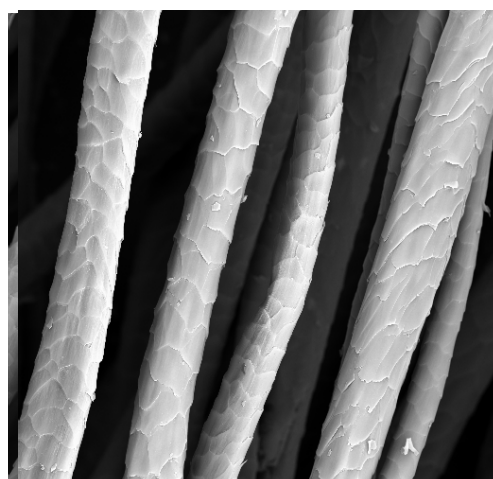
Střední hodnota:	32,5 μm
Směrodatná odchylka:	8,7 μm
Variační koeficient:	26,7 %
Podíl vláken s $d < 30 \mu\text{m}$:	44,2 %
Podíl vláken s $d > 100 \mu\text{m}$:	0,0 %
1% svazků delších než:	54,6 μm



Obr. 3.16: Materiál F - Příčný pohled

I**Charakteristika distribuční funkce:**

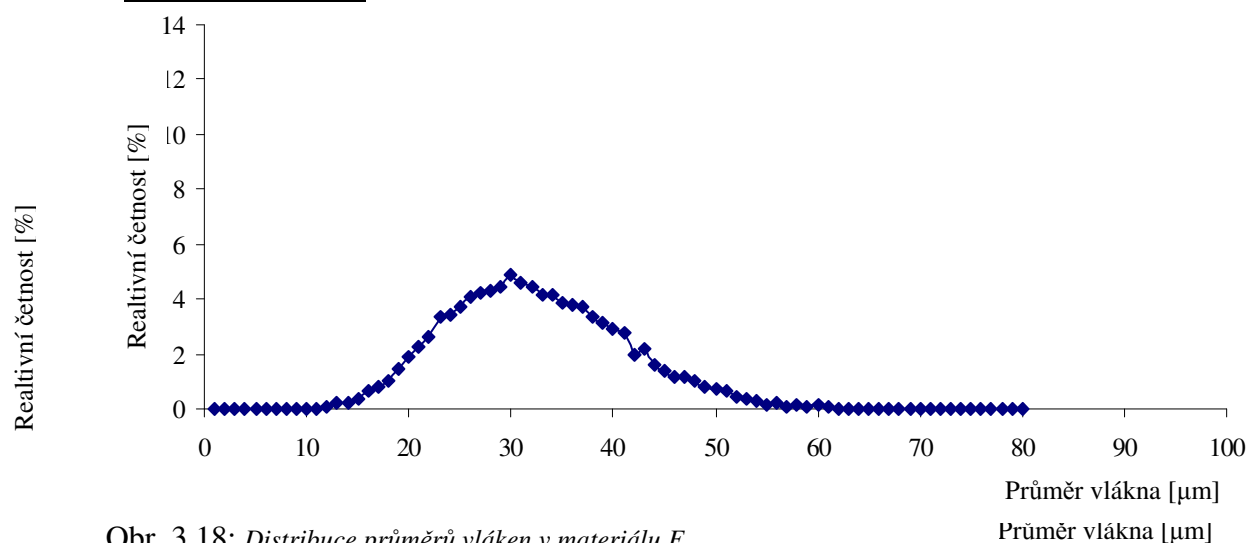
Maximum:	80,0 μm
Kvantil $X_{0,90}$:	43,5 μm
Kvantil $X_{0,75}$:	37,6 μm
Medián $X_{0,50}$:	31,3 μm
Kvantil $X_{0,25}$:	25,7 μm
Kvantil $X_{0,10}$:	21,4 μm
Minimum:	10,0 μm



Obr. 3.17: Materiál F- Podélný pohled

Po

=

Distribuční křivka

Obr. 3.18: Distribuce průměrů vláken v materiálu F

Obr. 3.15: Distribuce průměrů vláken v materiálu E

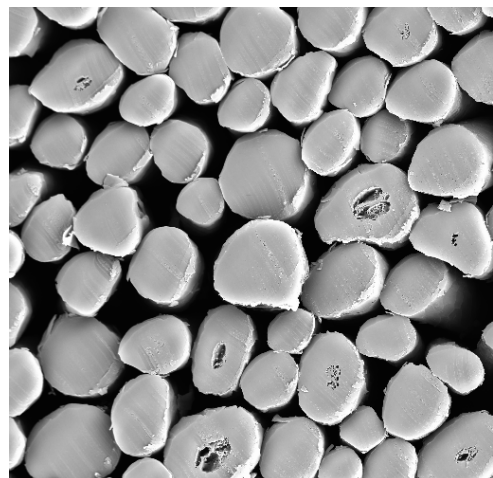
MATERIÁL F**POUŽITÝ MATERIÁL G**

Po Množství proměřených vláken: 13 196 ;

U

Průměr vláken:

Střední hodnota:	37,1 μm
Směrodatná odchylka:	10,1 μm
Variační koeficient:	27,3 %
Podíl vláken s $d < 30 \mu\text{m}$:	27,0 %
Podíl vláken s $d > 100 \mu\text{m}$:	0,0 %
1% svazků delších než:	62,1 μm

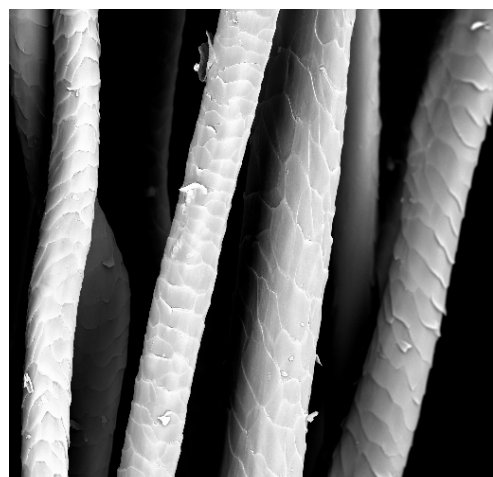


Obr. 3.22: Materiál H - Příčný pohled

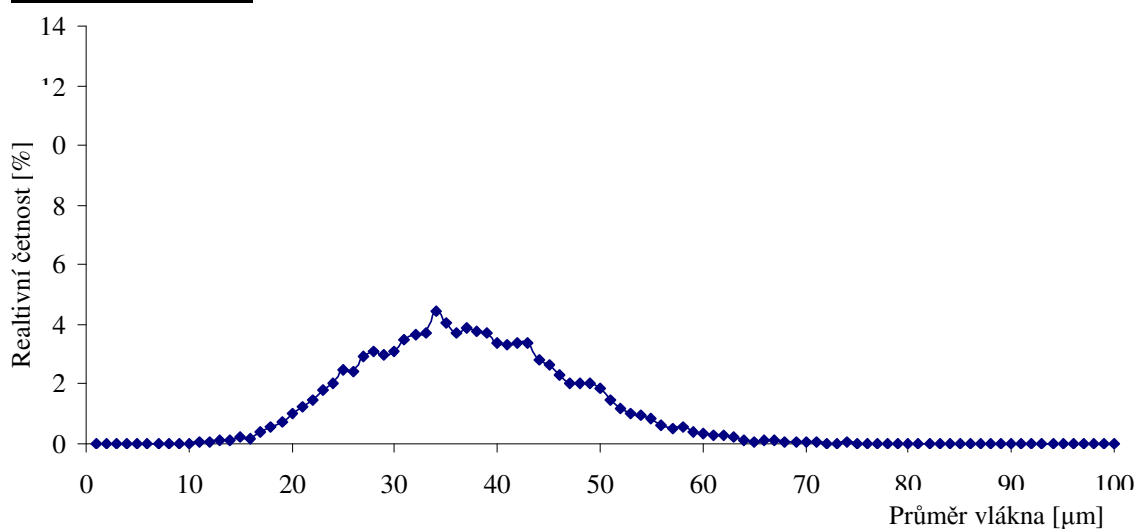
E

Charakteristika distribuční funkce:

Maximum:	120,0 μm
Kvantil $X_{0,90}$:	49,7 μm
Kvantil $X_{0,75}$:	43,0 μm
Medián $X_{0,50}$:	36,0 μm
Kvantil $X_{0,25}$:	29,3 μm
Kvantil $X_{0,10}$:	24,0 μm
Minimum:	4,0 μm



Obr. 3.23: Materiál H - Podélný pohled

Distribuční křivka

Obr. 3.24: Distribuce průměrů vláken v materiálu H